



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADO COM O EURÓPIO III

Juliane Germano de Souza Gondim

Orientador:
Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte

Julho de 2018
Natal - RN

JULIANE GERMANO DE SOUZA GONDIM

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO ALUMINATO DE
CÁLCIO DOPADO COM O EURÓPIO III.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para a obtenção de título de MESTRE EM CIÊNCIAS E ENGENHEIRA DE MATERIAIS.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte

NATAL-RN

Julho de 2018

JULIANE GERMANO DE SOUZA GONDIM

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO ALUMINATO DE
CÁLCIO DOPADO COM O EURÓPIO III.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para a obtenção de título de MESTRE EM CIÊNCIAS E ENGENHEIRA DE MATERIAIS.

Aprovação em: __ / __ / ____

.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte

UFRN/DeMat

Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas

UFRN/DeMat

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros

UFPE/

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Gondim, Juliane Germano de Souza.

Estudo das propriedades fotoluminescentes do aluminato de cálcio dopado com o európio III / Juliane Germano de Souza Gondim. - 2018.

74f.: il.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET), Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, 2018.

Orientador: Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte.

Coorientador: Dr. Carlos Alberto Paskocimas.

1. Aluminato de cálcio - Dissertação. 2. Európio - Dissertação. 3. Fotoluminescente - Dissertação. 4. Método Sol-Gel - Dissertação. 5. 1,4-butanediol - Dissertação. I. Delmonte, Mauricio Roberto Bomio. II. Paskocimas, Carlos Alberto. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.017

Dedico este trabalho a todos os que participaram desse trabalho de forma direta e indireta nesse árduo tempo de formação e construção

profissional. De modo particular à Deus, a minha família e Gustavo por toda paciência e apoio.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado a oportunidade de desenvolver esse trabalho.

À minha família e ao meu noivo Gustavo, por todo o apoio e suporte ao longo de minha vida, fundamentais na conquista dos meus objetivos.

Ao meu orientador, Professor Doutor Mauricio Roberto Bomio Delmonte, pela oportunidade de adquirir um maior conhecimento profissional e pessoal, me guiando por toda minha graduação e mestrado.

Aos demais Professores do departamento de Engenharia de Materiais da UFRN, por serem o alicerce de todo meu conhecimento na área.

Aos alunos do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, por toda disponibilidade e empenho em me ajudar a solucionar problemas que surgiram durante a execução do trabalho. Além da companhia laboratorial diária que tornou este trabalho mais prazeroso.

A Capes pela disposição da bolsa de mestrado.

Ao PPGCEM pela assessoria oferecida ao longo da pós-graduação.

RESUMO

Os materiais luminescentes vêm sendo amplamente utilizados em diversas áreas, tais como: iluminação, filmes, fibras artificiais, pinturas, marcadores ópticos e outros. Entre os materiais luminosos, os aluminatos têm se destacado principalmente quando dopados ou codopados com elementos de terra rara, em virtude de sua boa estabilidade química, térmica e também pela propriedade luminescente. Neste trabalho foram estudados os comportamentos estruturais e ópticos do aluminato de cálcio dopado com o európio III ($\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ com $x = 0\%, 1\%, 2\%$ e 4% em mol). Estas formulações foram sintetizadas pelo método sol-gel e calcinadas a 1300°C e 1500°C , cujos meios reacionais foram compostos por frações de água deionizada e 1,4-butanediol (diol). Observou-se que estes parâmetros afetaram as estruturas cristalinas e as propriedades fotocatalíticas e luminescentes das amostras. A difração de raio X (DRX) indicou a obtenção da fase desejada e com boa cristalinidade em ambas as temperaturas, no entanto na temperatura mais baixa, houve formação de fases secundárias. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) apontou que com o aumento da temperatura tornou a morfologia que antes apresentava estrutura com ramificações tridimensionais em uma com o aspecto de maior compactação e maior grau de sinterização. E com acréscimo de frações do európio no meio reacional de diol, as partículas exibiram uma redução significativa do seu tamanho. Na atividade fotocatalítica, esta adição não foi satisfatória, uma vez que as amostras que demonstraram uma maior influência na degradação de corantes foram as de base com 0% de diol na reação e 0% do elemento európio. Os espectros fotoluminescentes das amostras apresentaram bandas estreitas e bem definidas que são características das transições do elemento európio. E indicam que com o aumento da fração de dopante e do diol houve um incremento nas propriedades fotoluminescentes e uma redução na fotocatalise. Este aumento também afeta as cores de emissões das amostras. Neste trabalho foi possível avaliar que as amostras de base apresentaram colorações azuladas e esverdeadas, e com o aumento, principalmente do európio, elas exibiram colorações mais quentes que foram do laranja ao vermelho.

Palavras-Chaves: Aluminato de cálcio, európio, fotoluminescente, método Sol-Gel, 1,4-butanediol.

ABSTRACT

Luminescent materials have been widely applied in many areas, such as illumination, movies, artificial fibers, painting, optical markers and others. Among luminous materials, aluminates have been showed its quality, even more when they are doped or codoped with rare soil, due to its great chemical and thermal stability, not forgetting its lasting luminescent property. In this paper, structural and optical behaviors of calcium aluminate doped with europium III ($\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ with $x = 0\%$, 1% , 2% and 4% mole) were studied. The formulations were synthesized through sol-gel method and calcined at 1300°C and 1500°C , with fractions of deionized water and 1, 4-butanediol (diol) on its medium of reaction. Those parameters affected the crystalline structure, and the photocatalytic and luminescent properties of each sample. The x-ray diffraction (XRD) indicated the obtention of the desired phase and with great crystallinity on both temperatures, but the lowest temperature indicated secondary phases formation. The scanning electron microscopy (SEM) indicated that temperature increase makes the three-dimensional morphology become more compact and with a high degree sintering. The increase in fractions of europium in the diol reactional medium made the particles present a significant reduction on its size. On photocatalytic activity, the referred addition was unsatisfactory because the samples that indicated a higher influence on dyes degradation were the base samples with 0% of diol on the reaction and 0% of europium element. The sample's photoluminescent spectra indicated narrows and well-defined bands that are characteristics of europium element transitions. They also indicate that the increase in fraction of both dopant and diol generated a photoluminescent properties increment and a photocatalysis reduction. The increase also affects samples' color emission. On this paper, it was possible to evaluate that the base samples presented bluish and greenish colorations, and with the increase, mainly of europium, they presented warmer colorations that went from orange to red.

Keywords: Calcium aluminate, europium, photoluminescent, Sol-Gel method, 1, 4-butanediol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Raio atômico da família dos lantanídeos no estado de oxidação 3+.....	18
Figura 2: Configuração eletrônica dos lantanídios.	19
Figura 3: Tipos de luminescências e suas formas de excitações.....	21
Figura 4: Transições dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.	22
Figura 5: Esquema de estrutura de bandas.	23
Figura 6: Diagrama de Fase do Aluminato de Cálcio.	25
Figura 7: Esquema da estrutura cristalina monoclinica do CaAl_2O_4	26
Figura 8: Os diferentes produtos de sínteses via Sol-Gel.	28
Figura 9: Esquema de transição Sol-Gel por dispersão coloidal.....	29
Figura 10: Fluxograma de obtenção do nitrato de európio III com concentração de 0,0228 mol/L.....	33
Figura 11: Fluxograma de obtenção das partículas de aluminato de cálcio.	33
Figura 12: Esquema de representação CIE 1931.	38
Figura 13: Difrátogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1300°C em 0% de diol no meio reacional da síntese.	40
Figura 14: Difrátogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1300°C em 50% de diol no meio reacional da síntese.	40
Figura 15: Difrátogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1300°C em 100% de diol no meio reacional da síntese.	41
Figura 16: Difrátogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1500°C em 0% de diol no meio reacional da síntese.	41
Figura 17: Difrátogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1500°C em 50% de diol no meio reacional da síntese.	42
Figura 18: Difrátogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1500°C em 100% de diol no meio reacional da síntese.	42
Figura 19: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo das amostras calcinadas a 1300°C (a) a (d) com meio reacional 100% água; (e) a (h) com meio 50% água e 50% diol; (i) a (m) com meio de 100% diol todos com porcentagens de európio variando de 0% a 4% seguindo a ordem crescente.	44
Figura 20: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo das amostras calcinadas a 1500°C (a) a (d) com meio reacional 100% água; (e) a (h) com meio 50%	

água e 50%; (i) a (m) com meio de 100% diol todos com porcentagens de európio variando de 0% a 4% seguindo a ordem crescente.	46
Figura 21: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1300°C com meio reacional com 0% do diol.....	49
Figura 22: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1300°C com meio reacional com 50% do diol.....	49
Figura 23: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1300°C com meio reacional com 100% do diol.....	50
Figura 24: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1500°C com meio reacional com 0% do diol.....	50
Figura 25: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1500°C com meio reacional com 50% do diol.....	51
Figura 26: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1500°C com meio reacional com 50% do diol.....	51
Figura 27: Variação da concentração do azul de metileno submetido a CaAl_2O_4 dopado no decorrer do tempo com meio reacional de 0% do diol.....	55
Figura 28: Variação da concentração do azul de metileno submetido a CaAl_2O_4 dopado no decorrer do tempo com meio reacional de 50% do diol.....	55
Figura 29: Variação da concentração do azul de metileno submetido a CaAl_2O_4 dopado no decorrer do tempo com meio reacional de 100% do diol.....	56
Figura 30: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 0% de diol calcinado a 1300°C.....	58
Figura 31: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 50% de diol calcinado a 1300°C.....	59
Figura 32: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 100% de diol calcinado a 1300°C.....	60
Figura 33: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 0% de diol calcinado a 1500°C.....	61
Figura 34: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 50% de diol calcinado a 1500°C.....	62
Figura 35: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 100% de diol calcinado a 1500°C.....	63
Figura 36: Espectros de fotoluminescências das amostras de CaAl_2O_4 com maiores intensidades.	64

Figura 37: Esquema representativo do aumento da intensidade dos espectros da atividade fotoluminescente em ordem crescente.	65
Figura 38: CIE 1931 das amostras de Aluminato de cálcio a 1300°C (a), (c) e (e) em concentração do diol a 0 %, 50% e 100%, respectivamente, e a 1500°C (b), (d) e (f) com as mesmas concentrações de diol.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Pureza e origem dos reagentes.	32
Tabela 2: Nomenclaturas das composições propostas.	34
Tabela 3: Valores que n pode assumir.	36
Tabela 4: Comprimento de onda característico das vibrações de ligações das amostras.	52
Tabela 5: Valores referentes as transições eletrônicas do CaAl_2O_4	54
Tabela 6: Transições eletrônicas do európio e seus comprimentos de onda.	57
Tabela 7 - Coordenadas de cores do diagrama CIE 1931.	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO GERAL.....	16
2.1 Objetivos Específicos	16
CAPÍTULO 2	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 Terras Raras	17
3.1.1 Európio.....	20
3.2 Luminescência	20
3.3 Aluminato de Cálcio	24
3.4 Método de Síntese	27
3.4.1 Método Sol-Gel	27
3.4.1.1. Método Sol-Gel por Dispersão Coloidal.....	28
3.4.1.2. Método Sol-Gel a partir de componentes organometálicos	30
CAPÍTULO 3	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Materiais	32
4.2 Método Experimental	32
4.1 Técnicas de Caracterizações	34
4.1.1. Difração de Raios X (DRX).....	35
4.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.1.4. Banda de Gap.....	36
4.1.5. Propriedade de Fotocatálise	36
4.1.6. Fotoluminescência (PL)	37
4.1.6.1. Cromaticidade de CIE 1931	37
CAPÍTULO 4	38

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1 Difração de Raios-X	39
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	43
5.3 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier	48
5.4 Energia de Band Gap.....	53
5.5 Propriedades Fotocatalíticas.....	54
5.6 Propriedade Luminescente	56
5.6.1 Diagrama CIE.....	65
CAPITULO 5	69
6. CONCLUSÃO	69
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS.....	71

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os materiais luminóforos ou luminescentes são amplamente aplicados nas áreas tecnológicas. Um dos materiais que possuem grande destaque é o sulfeto de zinco dopado com cobalto e cobre. No entanto, este material apresentou baixa estabilidade química e baixos tempos de emissões. Com o passar dos anos, foram descobertas novas rotas para síntese de materiais luminescentes e portanto, foi descoberto o primeiro material capaz de substituir com superioridade o ZnS, o aluminato de estrôncio dopado com európio, disprosio e boro ($\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}; \text{Dy}^{3+}; \text{B}^{3+}$) (CHANG et al., 2006), (RYU; BARTWAL, 2007).

Os luminóforos são produzidos a partir de uma matriz hospedeira e íons ativadores ou centros luminescentes. Normalmente, os íons ativadores são materiais de transição ou terras raras que substituem um elemento na rede cristalina gerando defeitos. Usualmente utilizam-se terras raras devido às transições eletrônicas que ocorrem na camada 4f desses elementos (CICILLINI, 2006; DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Os aluminatos são materiais que possuem alta dureza, estabilidade química e a ataque químico e são transparentes ao infravermelho. Devido a essas propriedades, esses materiais são excelentes luminescentes, principalmente os aluminatos de metais alcalinos quando dopados com terras raras bivalentes, trivalentes ou codopados com ambos (CHANG et al., 2006; GUANGHUAN LI et al., 2010).

Materiais luminescente são produzidos comumente por reação do estado sólido, no entanto, há outros métodos de preparação, tais como: Pechini, sol-gel, micro-ondas, coprecipitação e combustão. O sol gel é um método que vem se destacando para a produção desses materiais, em virtude da alta pureza dos produtos e baixas temperaturas de sínteses (AITASALO et al., 2006; DIALLO et al., 2001; RYU; BARTWAL, 2007).

Estudos têm demonstrado que a dopagem do aluminato de cálcio tanto com európio II quanto como o III são eficientes para a produção de materiais luminescentes. Segundo GUANGHUAN LI et al., 2010 o aluminato de cálcio dopado com Eu^{2+} apresenta emissão do espectro na cor azul – verde, já com o Eu^{3+} , apresenta a coloração avermelhada.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo a produção do aluminato de cálcio dopado com európio III, sintetizado pelo método sol-gel por dispersão coloidal. A finalidade deste trabalho foi observar o comportamento luminescente do aluminato com a variação da concentração de dopante em mols de 0%, 1%, 2% e 4%, e com a alteração do meio reacional com substituição de porções de água por 1,4 – butanediol. O meio reacional utilizado foi: 0%água/0%diol, 50%água/50%diol e 0%água/100%diol.

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo a síntese do aluminato de cálcio pelo método sol-gel dopado com európio com diferentes porções de butanediol no meio reacional. Tendo como finalidade observar e avaliar as propriedades de fotoluminescentes e sintetizadas.

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar os pós puros do aluminato de cálcio dopado com európio III por meio do método sol-gel;
- Avaliar a influência da adição de frações de 1,4 – butanediol;
- Avaliar a influência da adição de frações do dopante na síntese em relação as propriedades luminescentes e fotocatalíticas;
- Produzir os pós com propriedades fotoluminescentes.

CAPÍTULO 2

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Terras Raras

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), terras raras (TR) são os elementos químicos que possuem número atômico entre 57 e 71 com exceção do escândio (Sc) e do ítrio (Y) que não pertencem à família dos lantanídeos e possuem número atômico igual a 21 e 39, respectivamente. Os elementos da família dos lantanídeos são identificados pelos nomes: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu) (ABRÃO; ENGEL, 1994).

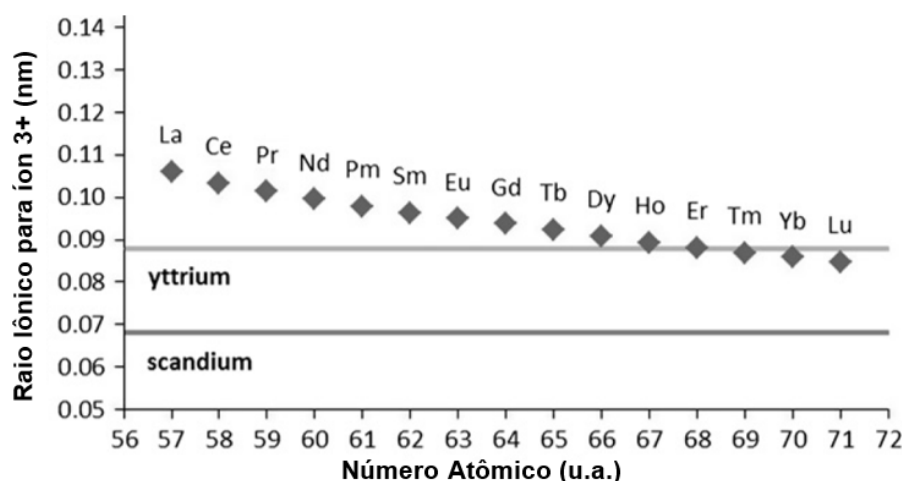
Os elementos que compõem o grupo das terras raras ou metais de terras raras foram isolados pela primeira vez por volta dos séculos XVIII e XIX. Receberam esse nome devido a, inicialmente, serem extraídos em sua maioria na forma de óxidos (terra) e serem de difícil extração, além de serem encontrados apenas em Ytterby, uma cidade da Suécia (raro) (LAVEUF; CORNU, 2009). São compostos por 17 elementos que têm características químicas e físicas muito semelhantes, além de possuírem 3 elétrons nos orbitais da camada mais externa, ou seja, estrutura de camadas eletrônicas 5d e 6s idênticas. Estes elementos possuem a configuração [Xe] 4fⁿ 6d¹ 5s² com $0 \leq n \leq 14$ e a diferença entre eles está na forma que a camada 4f é preenchida. Nesta família, as subcamadas 4f são preenchidas progressivamente com o aumento do número atômico (HÖLSÄ et al., 2001). A falta dos elétrons nessa camada promove a formação de níveis de energia que possibilitam bandas de emissão desde o vermelho até o ultravioleta.

Apesar de possuírem o nome de terra rara, alguns desses elementos são tão abundantes quanto o zinco. O cério, por exemplo, é considerado o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre. Elementos como lantânio e neodímio são elementos que possuem abundância maior que o níquel, chumbo e cobalto. Além disso, elementos como túlio e lutécio, que são os TRs mais raros, possuem abundância superior a prata. Por conta de fatos como esses, vários pesquisadores

declaram que chamá-los dessa maneira é incoerente (DINALI, 2014), (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Os TRs são difíceis de serem separados uns dos outros devido aos seus raios atômicos serem muito próximo. Os raios iônicos dos elementos da tabela periódica normalmente aumentam com o número atômico, mas isso não ocorre com os TRs da família dos lantanídeos. Com o aumento do número atômico, observa-se a redução do raio, como visto na Figura 1 (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

Figura 1: Raio atômico da família dos lantanídeos no estado de oxidação 3+.



Fonte: JORDENS; CHENG; WATERS, 2013

A redução ocorre devido ao efeito da contração lantanídea que é causada pela adição de elétrons na camada 4f com o aumento do número atômico do elemento. Este acréscimo promove uma forte atração do núcleo produzindo uma compressão que, por conseguinte, promove a redução do raio iônico e a formação de uma proteção do seu núcleo. Esta compressão que ocorre na camada 4f sobre a camada mais externa faz com que os níveis eletrônicos da camada 4f não sejam afetados pelo campo cristalino (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Nos sólidos, estes elementos normalmente possuem estado de oxidação +3, mas também podem ser +2. Já os TRs são mais estáveis a um estado de oxidação +3 e possuem uma eletronegatividade similar à do cálcio e sódio (LAVEUF; CORNU, 2009). Na Figura 2, pode-se observar a configuração eletrônica dos íons da família

dos lantanídeos com número de oxidação +3 (ABRÃO; ENGEL, 1994; DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014; DINALI, 2014).

Figura 2: Configuração eletrônica dos lantanídeos.

Z	ÍONS DE TRS	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA
57	La ³⁺	[Xe] 4f ⁰
58	Ce ³⁺	[Xe] 4f ¹
59	Pr ³⁺	[Xe] 4f ²
60	Nd ³⁺	[Xe] 4f ³
61	Pm ³⁺	[Xe] 4f ⁴
62	Sm ³⁺	[Xe] 4f ⁵
63	Eu ³⁺	[Xe] 4f ⁶
64	Gd ³⁺	[Xe] 4f ⁷
65	Tb ³⁺	[Xe] 4f ⁸
66	Dy ³⁺	[Xe] 4f ⁹
67	Ho ³⁺	[Xe] 4f ¹⁰
68	Er ³⁺	[Xe] 4f ¹¹
69	Tm ³⁺	[Xe] 4f ¹²
70	Yb ³⁺	[Xe] 4f ¹³
71	Lu ³⁺	[Xe] 4f ¹⁴

Fonte: ABRÃO; ENGEL, 1994.

Sabe-se que esses elementos não são encontrados na forma de metais puros, mas em uma grande variedade de minerais como: monazita, bastnasita, xenotima e outros. E podem ser encontrados nas mais diversas formas: silicatos, óxidos, carbetos, fosfatos e halogenetos, por exemplo (ABRÃO; ENGEL, 1994)(JORDENS; CHENG; WATERS, 2013). Devido às características singulares desses materiais, eles são amplamente aplicados na indústria (metalúrgica, de vidros, de cerâmicas, de eletrônicos, nuclear, médica, odontológica, dentre outras) para os mais diversos produtos (como catalisadores no craqueamento do petróleo, pigmentos, supercondutores e outros). Apesar da grande versatilidade e do crescente mercado, as indústrias enfrentam problemas em relação ao alto custo e ao grau de pureza necessário para a produção (MONTES, 2009).

Os Elementos de terras raras podem ser subclassificados como terras raras leves (TRL) ou pesadas (TRP), cujas leves são as que vão desde o lantânio ao európio, e os pesados, do ítrio ao escândio (LAVEUF; CORNU, 2009).

3.1.1 Európio

O európio é um elemento de terra rara que possui 2 números de oxidação: 2+ e 3+. As transições do Eu^{2+} são eficientes, a coloração de sua emissão depende fortemente da matriz, normalmente as modificações estruturais em seu hospedeiro proporcionam emissões entre a coloração azul e verde (ZHOU; JIAO; HE, 2011). No entanto, nesse estado de oxidação, o material pode sofrer oxidação do estado 2+ para o 3+. No caso do íon Eu^{3+} , apresenta um estado de oxidação mais estável e uma coloração de emissão de fótons no vermelho e alaranjado (GUANGHUAN LI et al., 2010).

Neste trabalho, foi estudado a influência da dopagem do aluminato de cálcio nas propriedades luminescentes e catalíticas quando dopado com európio III. Este íon possui transições eletrônicas bem definidas, caracterizadas por 5 linhas espectrais estreitas ocasionados por saltos quânticos entre as camadas 4f ($D_0 \rightarrow F_j = 0, 1, 2, 3, 4$). As linhas são características dos saltos dos níveis energéticos $D_0 \rightarrow F_0$, $D_0 \rightarrow F_1$, $D_0 \rightarrow F_2$, $D_0 \rightarrow F_3$, $D_0 \rightarrow F_4$. A transição mais intensa comumente é observada no salto quântico $D_0 \rightarrow F_2$ nos comprimentos de onda: 613nm, 616nm e 620nm.

3.2 Luminescência

A luminescência é um fenômeno de absorção de radiação que promove a excitação de elétrons do seu estado fundamental para um estado de maior energia, ou seja, absorção de energia e sua reemissão. Após a absorção e excitação, os elétrons voltam ao seu estado fundamental e liberam fótons característico. Os primeiros estudos sobre esta propriedade foram realizados em materiais que só emitiam fótons em temperatura criogênica, por este fato, suas aplicações eram limitadas. (LUCENA et al., 2004).

O processo de luminescência é constituído por uma matriz hospedeira e centros luminescentes na forma de íons ativadores da propriedade. A luminescência é classificada quando a natureza da fonte capaz de produzir a excitação e os saltos quânticos dos elétrons (Figura 3). Quando a excitação é feita por meio luminoso temos a fotoluminescência, no caso das ondas eletromagnéticas ou feixes α, β, γ e outras,

ocorre a radioluminescência, enquanto que para variações de temperaturas têm-se a termoluminescência e para campos ou correntes elétricas têm-se a eletroluminescência (SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L.T.; LANZA, M.. R. V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, 2008).

Figura 3: Tipos de luminescências e suas formas de excitações.

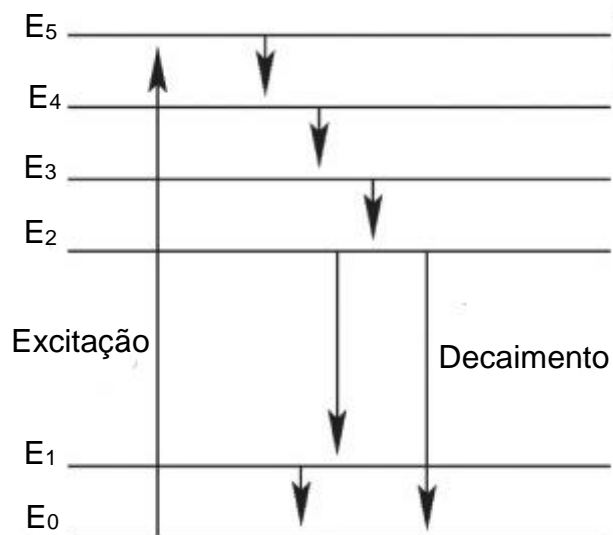
Classificação	Origem da excitação
Fotoluminescência	Luz na região visível ou ultravioleta.
Radioluminescência	Ondas eletromagnéticas ou feixe de partículas α , β , γ e outras.
Termoluminescência	Variação de temperatura
Quimiluminescência	Energia Química.
Eletroluminescência	Campo ou corrente elétrica.

O fenômeno de luminescência tem como princípio a formação dos pares de elétrons-buracos, que é a absorção de energia por meio de luz que promove a excitação do elétron, produzindo um salto do elétron de uma camada de menor energia para uma de maior energia. Nesse momento, o elétron sai de sua camada de valência deixando um buraco em seu lugar. Quando esse elétron retorna para ao seu estado fundamental, emite fótons com a mesma energia recebida no início do processo, promovendo a recombinação do par elétron-buraco. A fotoluminescência pode ser classificada em dois processos que são concorrentes entre si. Estes processos podem ser subclassificados em duas categorias que levam em consideração o tempo que os elétrons permanecem emitindo luz. As emissões de fótons estão relacionadas a dois processos concorrentes: transições entre estados de multiplicidade de spin com spins totais diferentes e pelo retardo da recombinação de elétron-buraco a partir da presença de armadilhas. A primeira subclassificação chama-se fluorescência, sendo um processo em que a absorção e reemissão são muito rápidas. Já a segunda é conhecida como fosforescência e pode levar horas até que o

material cesse sua emissão luminosa. Isso ocorre porque são criados níveis intermediários dentro da banda proibida (armadilhas), reduzindo a energia necessária para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução (LUCENA et al., 2004; MCKEEVER, 1985).

Durante a volta do elétron ao seu estado fundamental, ele pode sofrer um dos dois processos: decaimento ou desexcitação. O decaimento é o processo no qual o elétron continua a emitir fótons, mas sua energia vai sendo reduzida ao longo do tempo, como observado na Figura 4. Dependendo do tempo que ele leva para retornar ao seu estado de menor energia, é possível ter indícios sobre qual tipo de fotoluminescência um determinado material possui (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Figura 4: Transições dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

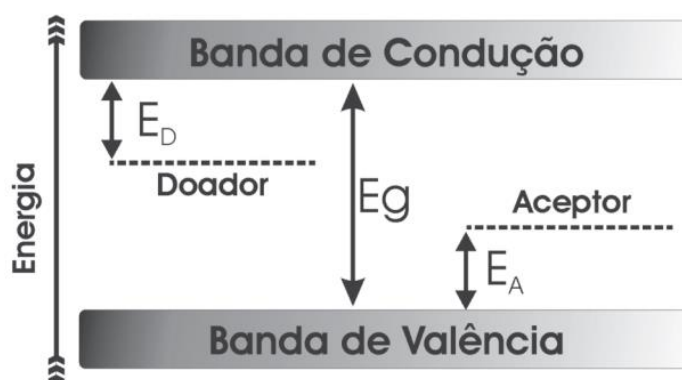


Fonte: LUCENA et al., 2004.

A fotoluminescência pode ser potencializada com a adição de dopante, podendo criar estados intermediários dentro da zona proibida da banda de GAP reduzindo a energia necessária para produzir a fotoluminescência. Porém, o dopante também pode influenciar de forma negativa, diminuindo a emissão de fótons criando estágios de não decaimento radioativo, provocando o envenenamento do material. O decaimento radioativo ocorre quando os níveis são criados entre as bandas de valência e condução. Os dopantes causam defeitos no material, quando a impureza torna o semiconductor doador, de elétrons, a energia necessária para promover um elétron da camada de valência para a de condução é E_D . Se a impureza for receptora,

a energia necessária deve ser E_R . Há também os dopantes que não ajudam na condutividade, mas auxiliam como centros de recombinação melhorando as propriedades fotoluminescentes. A estrutura de bandas pode ser observada na Figura 5, abaixo.

Figura 5: Esquema de estrutura de bandas.



Fonte: LUCENA et al., 2004

Os materiais fotoluminescentes são muito utilizados na produção de lâmpadas, tubos de raios catódicos, LEDs, painéis de plasma, células solares e outros. A mais nova aplicação e de maior relevância é o uso desses materiais como marcadores biológicos, inorgânicos e ópticos. Quando acompanhados, dopados de terras raras, esses materiais são muito difíceis de serem falsificados devido às transições eletrônicas serem bem específicas. Com isso, produzem um padrão semelhante a uma impressão digital, o qual pode ser aplicado em cédulas, documentos, títulos, e outro com a finalidade de identificar a veracidade do documento, ampliando a segurança.

Existem materiais que possuem transições específicas, as terras raras, por exemplo, possuem tanto transições rápidas como de longa duração. Uma transição de alguns nanosegundos bem definidas nos TRs é a $5d^1 4f^{n-1}$ para a $4f^n$, porém as transições eletrônicas da $4f$ para $4f$ são proibidas e por isso duram mais tempo, dando assim a característica luminescente para este grupo (BLASSE; GRABMAIER, 1994), (HÖLSÄ et al., 2001).

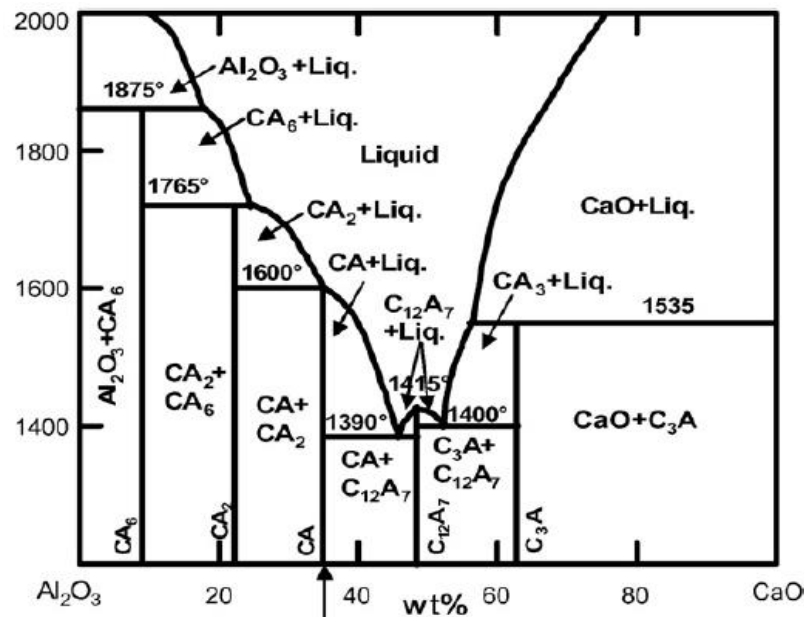
Neste trabalho, foi desenvolvido a síntese e a caracterização de materiais luminescentes a partir de uma matriz hospedeira de aluminato de cálcio com centros luminescentes de európio III.

3.3 Aluminato de Cálcio

Os aluminatos de cálcios são compostos que pertencem à família $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ cujas proporções variam de acordo com as aplicações desejadas. As composições mais conhecidas são aquelas que possuem proporção 1:1, 1:2 e 12:7 que são os CaAl_2O_4 (CA), CaAl_4O_7 (CA_2) e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7), respectivamente. Os aluminatos também são conhecidos por aluminatos de metais alcalinos, visto que elementos como sódio (Na), lítio (Li), potássio (K) e outros, podem substituir o cálcio e gerem compostos com propriedades semelhantes. Estes aluminatos se destacam devido às suas aplicações nas indústrias de cimentos e têxtil, na produção de cerâmicas estruturais e refratárias, em lâmpadas, tubos catódicos e outros (RYU; BARTWAL, 2007).

No diagrama de fase do aluminato de cálcio é possível observar as fases que podem ser obtidas variando as concentrações e a temperatura. Na Figura 6, observa-se que os compostos CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 e o $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ são fases mais difíceis de serem obtidas na forma pura. Em temperaturas mais baixas, em até aproximadamente 1390°C , há a formação mais facilmente dos compostos: Ca_3AlO_4 e, principalmente, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, o qual está situado próximo aos pontos eutéticos. Nas mais altas, acima de 1400°C , ocorre a formação do CaAl_2O_4 e CaAl_4O_7 em maiores quantidades (LAZÍĆ et al., 2006).

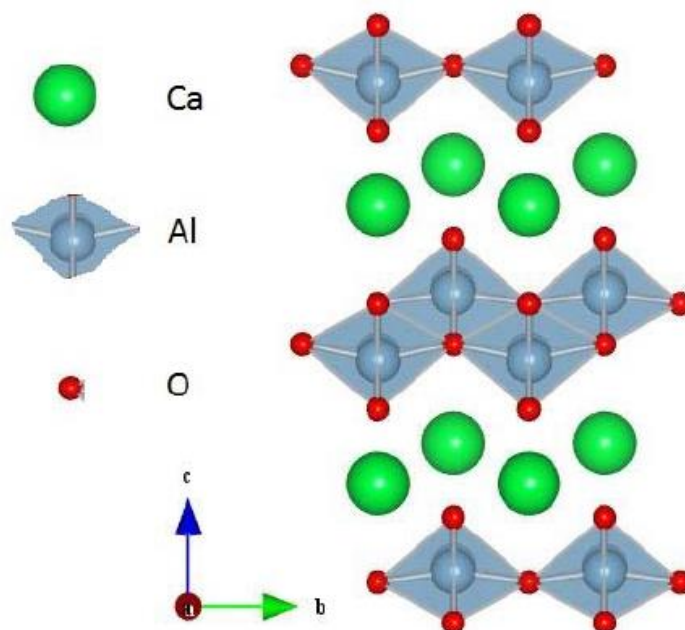
Figura 6: Diagrama de Fase do Aluminato de Cálcio.



Fonte: LAZIC et al., 2006.

O CaAl_2O_4 pode apresentar três estruturas polimórficas: monoclinica (HARI KRISHNA et al., 2014), hexagonal (AITASALO et al., 2004) ou ortorrômbica (AITASALO et al., 2002). Este estudo será limitado apenas à estrutura monoclinica do aluminato de cálcio com proporção de 1:1. Nesta condição, o composto CA é classificado como espinélio do grupo espacial P21/n1 (14) de parâmetro de rede $a = 8,700 \text{ \AA}$, $b = 8,092 \text{ \AA}$, $c = 15,191 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 90,17^\circ$ (ZHANG et al., 2015). A estrutura espacial pode ser observada no esquema da Figura 7. Segundo, GUANGHUAN LI et al., 2010, Zhang et al., 2015 e Lazic et al., 2006, a fase monoclinica possui três sítios de Ca^{2+} , dos quais um deles está ligado com nove átomos de oxigênio e os outros dois coordenados com seis oxigênios. E ainda que cada átomo de oxigênio é compartilhado com dois átomos de cálcio, deste modo, forma-se as estruturas Ca-O-Ca.

Figura 7: Esquema da estrutura cristalina monoclnica do CaAl_2O_4 .



Fonte: LAZIĆ et al., 2006.

Os aluminatos são compostos que possuem alta resistência a ataque químico, são estáveis quimicamente, tem alta dureza e são transparentes ao infravermelho. Quando dopados com terras raras bivalentes ou trivalentes ou ambas ao mesmo tempo, apresentam uma excelente propriedade de brilho intenso capaz de durar horas. As luminescências desses materiais excedem até o composto clássico, sulfeto de zinco (ZnS) dopado com cobre e cobalto, que até o final dos anos 90 era utilizado como material fosforescente. O ZnS apresentava uma excelente propriedade fosforescente, porém com baixos tempos de emissão e baixa estabilidade química. Alguns anos depois, os compostos como aluminato de estrôncio (SrAl_2O_4), aluminato de bário (BaAl_2O_4) e o CaAl_2O_4 todos dopados com terras raras, assumiram a liderança nessa utilização (HÖLSÄ et al., 2001), (CHANG et al., 2006), (GUANGHUAN LI et al., 2010).

Neste trabalho, foi destacado as propriedades luminescentes do aluminato de cálcio dopado com európio com estado de oxidação $3+$. Neste caso, teremos uma matriz hospedeira de CA e centros luminescentes de európio.

3.4 Método de Síntese

Diversas técnicas são utilizadas para a produção do aluminato de cálcio, tais como: combustão (SINGH et al., 2007), (AITASALO et al., 2001), reação do estado sólido (AITASALO et al., 2004), (ZENG; FENG; CHEN, 2014), Pechini (AITASALO et al., 2004), (ZHANG et al., 2015) e Método sol-gel (JANÁKOVÁ et al., 2007), (AITASALO et al., 2002). Neste trabalho foi utilizado sol-gel como método de síntese.

3.4.1 Método Sol-Gel

O método sol-gel é uma técnica que tem como grande diferencial a formação de géis com a mesma pureza e controle estequiométrico da sua solução inicial (Sol). Esta técnica foi desenvolvida acidentalmente em 1845 a partir de uma hidrólise lenta de ésteres de silício. Ao iniciar a síntese, o cientista Ebelman observou que após realizar a etapa de hidrólise houve a formação de uma solução de coloração transparente. Logo, notou que com a descoberta poderiam ser desenvolvidos novos materiais com propriedades ópticas. Em 1939, este método foi utilizado em fabricação de vidros por deposições de camada de óxidos em escala industrial por Schott Glass (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). E desde então este método vem ganhando cada vez mais destaque na produção de materiais cerâmicos com alta temperatura de síntese.

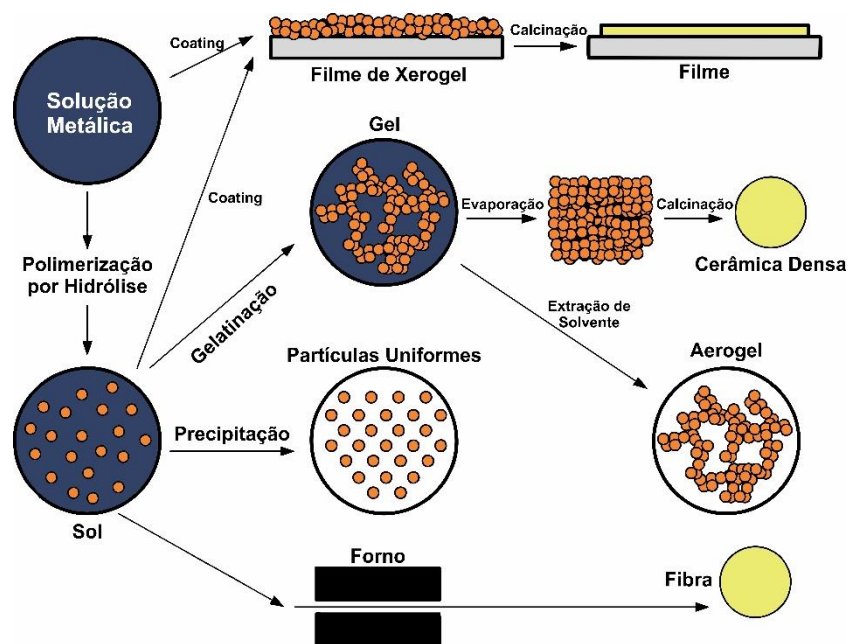
Além disso, é uma técnica que utiliza a polimerização inorgânica como meio de reação, e possui um procedimento experimental bastante simples com alta pureza, versatilidade de morfologia, homogeneidade química, larga aplicabilidade, capacidade de produção de gel com multicomponentes de forma homogênea sem a precipitação de fase durante a transformação de sol para gel e baixa temperatura de síntese (ZARZYCKI, 1997^a), (CICILLINI, 2006).

A partir do sol-gel é possível se obter pós, *coatings*, fibras e outros. Sua síntese ocorre a partir de duas etapas: a hidrólise, primeiro estágio, chamado de sol, é caracterizado pela dissolução dos reagentes em um meio aquoso até ser produzida uma dispersão coloidal das partículas com diâmetro que pode variar de 1-100nm; logo, passa por um estágio transitório de sol para gel, ocorre a formação de ligações químicas entre as partículas, aumentando, por conseguinte, a viscosidade da solução,

transformando o seu comportamento de viscoso para elástico, formando, assim, o último estágio chamado de gel (CICILLINI, 2006; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995), (SEGAL et al., 1997). Após esta a última etapa, pode-se obter diferentes tipos de materiais: pós, a partir da precipitação das partículas após serem calcinadas; fibras e filmes (por spinning coating, dip coating e outros) com a deposição do gel sobre substratos; xerogéis e aerogéis, após a evaporação ou extração do solvente. Os diferentes tipos de materiais que podem ser formados a partir do sol-gel, podem ser observados na Figura 8. (SEGAL et al., 1997).

Com este método, é possível produzir novos materiais por processos de dispersão coloidal de sais ou a partir de componentes organometálicos (alcóxidos).

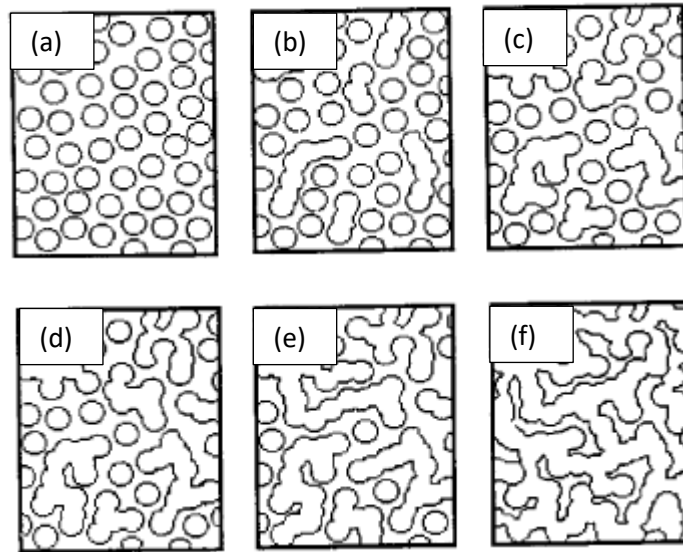
Figura 8: Os diferentes produtos de sínteses via Sol-Gel.



3.4.1.1. Método Sol-Gel por Dispersão Coloidal

O método sol-gel por dispersão coloidal utiliza como precursores sais inorgânicos, nitratos, cloretos e acetatos, por exemplo (ZARZYCKI, 1997). A formação dos sóis se dá com a utilização de partículas carregadas ou não, e a união entre as partículas promove o crescimento e a aglutinação, podendo promover a desestabilização do gel, produzindo a precipitação. Este comportamento pode ser observado abaixo, na Figura 9.

Figura 9: Esquema de transição Sol-Gel por dispersão coloidal.



Fonte: (DE LIMA; BERTRAN; THIM, 1998)

A Figura 9 ilustra a progressão do estágio transitório do sol para o gel. Primeiramente, é visto a formação da dispersão coloidal (Fig. 9 a), posteriormente observa-se que há a união e o crescimento das partículas, dando origem a pequenas cadeias ramificadas chamadas de microgel (Fig. 9 b, 9c). As cadeias são formadas pelo balanceamento das forças de van der Waals (atrativas) e eletrostáticas (repulsivas) geradas pelo caráter preferencial dos íons ou moléculas. Neste estágio não há decantação, pois a densidade e o índice de refração ainda são idênticos aos da dispersão inicial. Na Figura 9 d se observa um crescimento mais acentuado das cadeias. Neste ponto, a dispersão, que antes apresentava um caráter viscoso, torna-se elástica e tem a ocupação de aproximadamente metade do volume da dispersão total (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995), (DE LIMA; BERTRAN; THIM, 1998). E assim ocorre a transformação de sol em gel, como resultado acontece a desestabilização da dispersão sendo, portanto, possível formar tanto géis como a precipitação de partículas. A partir deste ponto (Fig. 9 e, 9 f), as cadeias crescem igualmente e ocupam todo o volume da dispersão inicial (BRAGA et al., 2014).

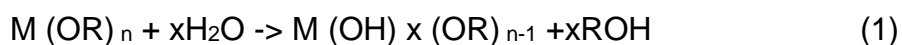
3.4.1.2. Método Sol-Gel a partir de componentes organometálicos

O método sol-gel a partir de componentes organometálicos utiliza como precursores os alcóxidos metálicos dissolvidos em meio orgânico. Os alcóxidos são reagentes cuja fórmula química é descrita por $M(OR)_n$, o M remete ao elemento metálico, R ao grupo alquila e n ao número de repetição. Quanto maior o grupo alquil., menor é a solubilidade do reagente. Este método possui vantagens semelhantes aos vistos na dispersão coloidal (SEGAL et al., 1997). A diferença entre este método para o coloidal é a redução da temperatura de calcinação, porém temos como desvantagens uma considerável redução do volume do gel em relação ao produto pós calcinação, a uma difícil remoção de resíduos orgânicos, limitada solubilidade dos alcóxidos, alta toxicidade e custo dos reagentes que promovem a inviabilidade de produção em grande escala (ZARZYCKI, 1997) .

As reações envolvidas neste método podem ser retratadas pelas etapas a seguir.

1. Hidrólise do alcóxido:

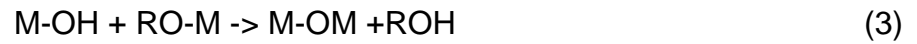
Nesta etapa, a reação ocorre rapidamente quando os reagentes são dissolvidos mediante à adição de água e tem a formação do componente $M(OH)$. A forma geral da hidrólise é descrita pela equação abaixo.



A hidrólise é muito influenciada pelo pH, relação molar entre o solvente e o alcóxido, tipo dos reagentes e meio reacional. Estes parâmetros influenciam na morfologia final do material final proposto e na velocidade de reação. Ao ser iniciada, a hidrólise logo dá espaço para que a segunda etapa, a condensação, seja promovida também. Os produtos das duas reações produzem um ciclo autossustentável, isto é, o produto de reação da hidrólise é a fagulha que torna possível reação de condensação e o seu produto torna a ser essencial na reação de hidrólise e vice-versa (SEGAL et al., 1997).

2. Condensação e polimerização:

Ao iniciar a reação de condensação, formamos a ligação M-O-M através da desidratação (Equação 2) ou dealcolação (Equação 3).



Foi observado (DIALLO et al., 2001) que quando produzido por sol-gel, há o aumento de intensidade de 250%. No estudo mostrou que o desempenho óptico de titanatos de cálcio dopados com praseodímio depende dessa compensação de cargas.

CAPÍTULO 3

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As sínteses dos pós de aluminato de cálcio dopado com európio foram produzidas a partir do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, cujos valores de 'x' são correspondentes à porcentagem de dopante utilizados ($x = 0\%$, 1% , 2% , 4% em mol). Estes pós foram preparados pelo método de sol-gel, dos quais tiveram como precursores os listados abaixo, na Tabela 1.

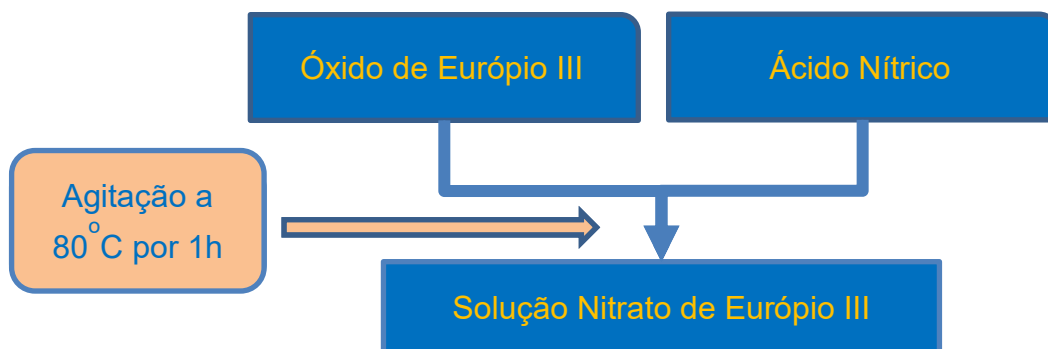
Tabela 1: Pureza e origem dos reagentes.

Reagentes	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Synth	99%
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98%
Óxido de Európio	Eu_2O_3	Alfa Aesor	99,99%
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	65%
1,4-Butanediol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	Sigma Aldrich	99%

4.2 Método Experimental

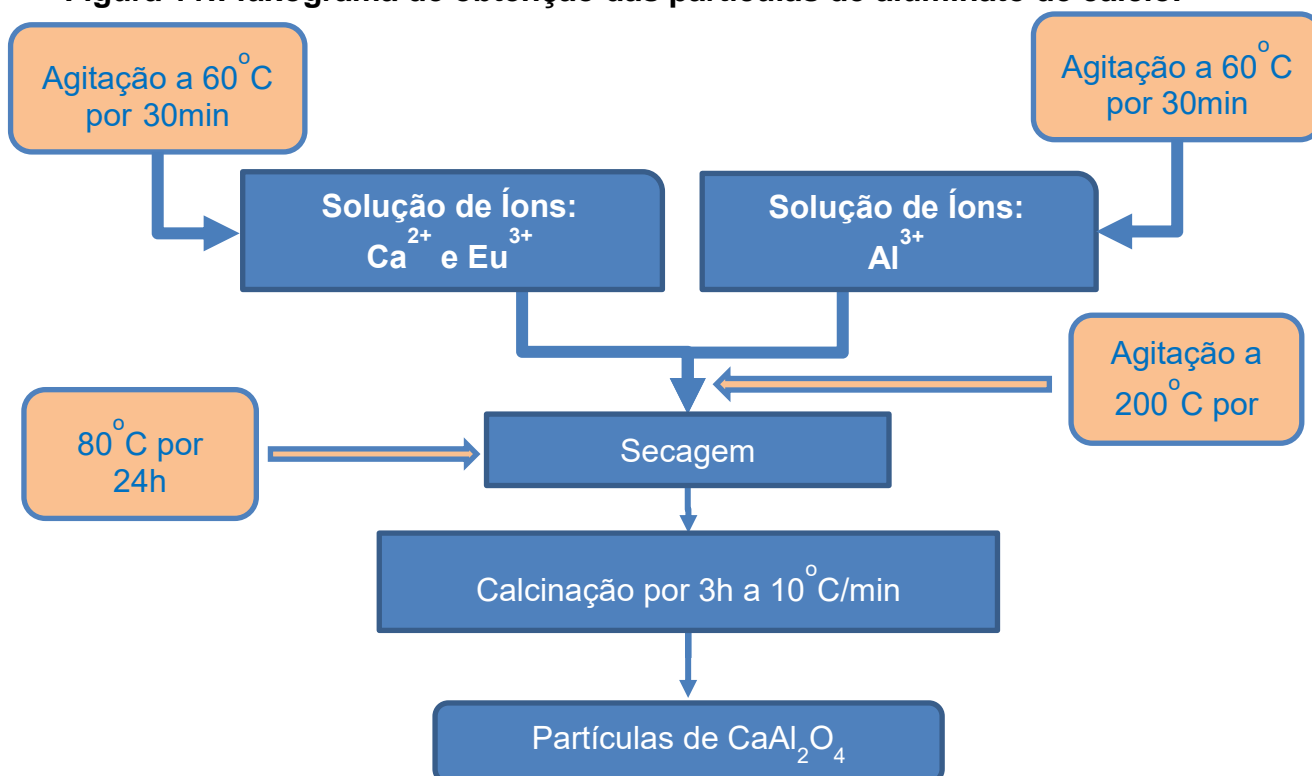
Para a obtenção das partículas de aluminato de cálcio dopado com európio foi necessário, primeiramente, converter óxido de európio em nitrato a partir da dissolução do óxido em ácido nítrico concentrado, como observado na Figura 10. A solução permaneceu sob agitação e aquecimento a 80°C para a evaporação do excesso do ácido, posteriormente foi adicionada água deionizada com a finalidade de produzir uma solução de nitrato de európio III com concentração de $0,028 \text{ mol/L}$. Foram utilizados 10ml de ácido para 1g do óxido.

Figura 10: Fluxograma de obtenção do nitrato de európio III com concentração de 0,0228 mol/L.



Após a obtenção da solução de nitrato de európio III foram realizadas as sínteses das partículas a partir do método sol-gel. A princípio foram utilizados dois beckeres, no primeiro foi adicionado nitrato de alumínio (0,507mols/L) e no segundo o nitrato de cálcio (0,254mols/L) e porcentagens em mols de nitrato de európio. As soluções permaneceram a 60°C por 30 minutos sob constantes agitação. Em seguida, vertemos a solução dos cátions Ca^{2+} e Eu^{3+} no becker da solução de nitrato de alumínio, e a aquecemos a 80°C por 3 horas, também sob constante agitação. Após praticamente a evaporação total da solução, ela foi seca em estufa por 24 horas. Posteriormente, macerada em um almofariz e calcinada.

Figura 11: Fluxograma de obtenção das partículas de aluminato de cálcio.



Os meios reacionais das sínteses foram compostos por frações de água deionizada e butanediol. As composições propostas foram: 0%Diol, 50%Diol, e 100%Diol de fração volumétrica. As nomenclaturas das composições dos compostos propostas por este trabalho estão descritas na Tabela 2. A sigla CA é referente ao composto aluminato de cálcio, a primeira porcentagem é a quantidade de dopante e a segunda porcentagem a porção de butanediol. Todas estas composições foram calcinadas a 1300 °C e 1500°C.

Tabela 2: Nomenclaturas das composições propostas.

CA_0%_0%	Aluminato de Cálcio dopado com 0% európio em 100% de água e 0% Diol.
CA_1%_0%	Aluminato de Cálcio dopado com 1% európio em 100% de água e 0% Diol.
CA_2%_0%	Aluminato de Cálcio dopado com 2% európio em 100% de água e 0% Diol.
CA_4%_0%	Aluminato de Cálcio dopado com 4% európio em 100% de água e 0% Diol.
CA_0%_50%	Aluminato de Cálcio dopado com 0% európio em 50% de água e 50% Diol.
CA_1%_50%	Aluminato de Cálcio dopado com 1% európio em 50% de água e 50% Diol.
CA_2%_50%	Aluminato de Cálcio dopado com 2% európio em 50% de água e 50% Diol.
CA_4%_50%	Aluminato de Cálcio dopado com 4% európio em 50% de água e 50% Diol.
CA_0%_100%	Aluminato de Cálcio dopado com 0% európio em 0% de água e 100% Diol.
CA_1%_100%	Aluminato de Cálcio dopado com 1% európio em 0% de água e 100% Diol.
CA_2%_100%	Aluminato de Cálcio dopado com 2% európio em 0% de água e 100% Diol.
CA_4%_100%	Aluminato de Cálcio dopado com 4% európio em 0% de água e 100% Diol.

4.1 Técnicas de Caracterizações

As partículas sintetizadas de CaAl_2O_4 puras e dopadas com európio foram caracterizados pelas técnicas: Difração de Raio-X (DRX) para a verificação da fase cristalina formada; Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV/FEG) para a análise morfológica; Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para a verificação e confirmação dos tipos de ligações

existentes no composto; Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis) para análise da atividade de fotocatalise e energia de Banda de Gap; Fotoluminescência (PLs) e cromaticidade para a investigação das propriedades ópticas

4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

As partículas foram caracterizadas por um difratômetro da marca Shimadzu, modelo LABX 7000. Esta técnica tem como característica identificar as fases presentes em um material de acordo com as distâncias interplanares, intensidades e angulações das reflexões dos feixes monocromáticos de raios X nos planos cristalinos.

As análises foram realizadas em amostra na forma de pó no método Rietveld com radiação $K\alpha Cu$ de comprimento de onda (λ) de 1.54 Å, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA e uma faixa da angulação 2θ variando de 10° à 120° . Os resultados obtidos foram comparados com as cartas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV/FEG)

As análises morfológicas foram coletadas através da interação de feixes de elétrons primários com as amostras, os elétrons secundários dessa interação foram coletados para a observação da topografia das amostras.

Para a análise foram realizadas suspensões dos pós em álcool isopropílico dispersas em um banho ultrassônico durante 10 minutos. Pequenas quantidades dessas suspensões foram depositadas em substratos de silício monocristalino ([1 0 0]) com auxílio de um micropipetador. Ao final da preparação, as amostras foram recobertas com ouro, pelo processo de metalização. Este processo permite que superfícies não condutoras tornem-se condutoras, resultando em maiores interações amostra/imagem e melhores sinais. As análises foram realizadas em um microscópio de marca Zeiss e modelo supra 35.

4.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os tipos de vibrações e ligações típicas entre os átomos do CaAl_2O_4 , com e sem dopante, foram coletadas em um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo IRTracer-100 com scanning 30 em resolução 8. As amostras foram prensadas em forma de pastilhas com 0,01g de KBr próprio para esta análise e 0,001g do CaAl_2O_4 .

4.1.4. Banda de Gap

A banda de Gap das amostras foi calculada pela extrapolação da região linear da curva segundo o método de *Wood e Tauc* (TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, 1966) no modo reflectância difusa. A equação proposta para se obter a banda de gap é descrita por:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Na qual α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton e o E_g é a banda de gap. O valor de n depende da natureza do material estudado. E ele pode assumir os valores que variam de $\frac{1}{2}$ a 3.

Tabela 3: Valores que n pode assumir.

0,5	Direto	Permitido
1,5	Direto	Proibido
2	Indireto	Permitido
3	Indireto	Proibido

As bandas de Gap do material foram obtidas no modo reflectância difusa no equipamento da Shimadzu UV-2600 com varredura de comprimentos de onda na faixa de 400 a 800nm.

4.1.5. Propriedade de Fotocatálise

As análises da atividade fotocatalítica das partículas foram realizadas pela exposição da solução das partículas e corante à radiação UV. Neste teste, utilizou-se

0,05 g de partículas dos aluminatos que foram submersas em uma solução de azul de metileno, em uma concentração de $1,0 \cdot 10^{-5}$ mols/L. As soluções permaneceram no escuro por 30 minutos antes de se iniciar a exposição. Posteriormente, as soluções foram expostas à radiação UV por 240 minutos e, a cada 30 minutos, amostras foram medidas a fim de verificar a concentração de azul de metileno em cada uma.

As medidas foram analisadas pelo espectrômetro de UV-visível da Shimadzu, modelo UV-2600, com comprimento de onda na região 400-800 nm. As exposições das amostras à radiação ultravioleta foram realizadas em um foto-reator à temperatura ambiente (25 °C), com dimensões de 37 cm de altura, 58 cm de largura e 35 cm de profundidade, com 6 lâmpadas de UV (Philips TUV W, 15 com intensidade máxima a 254 nm).

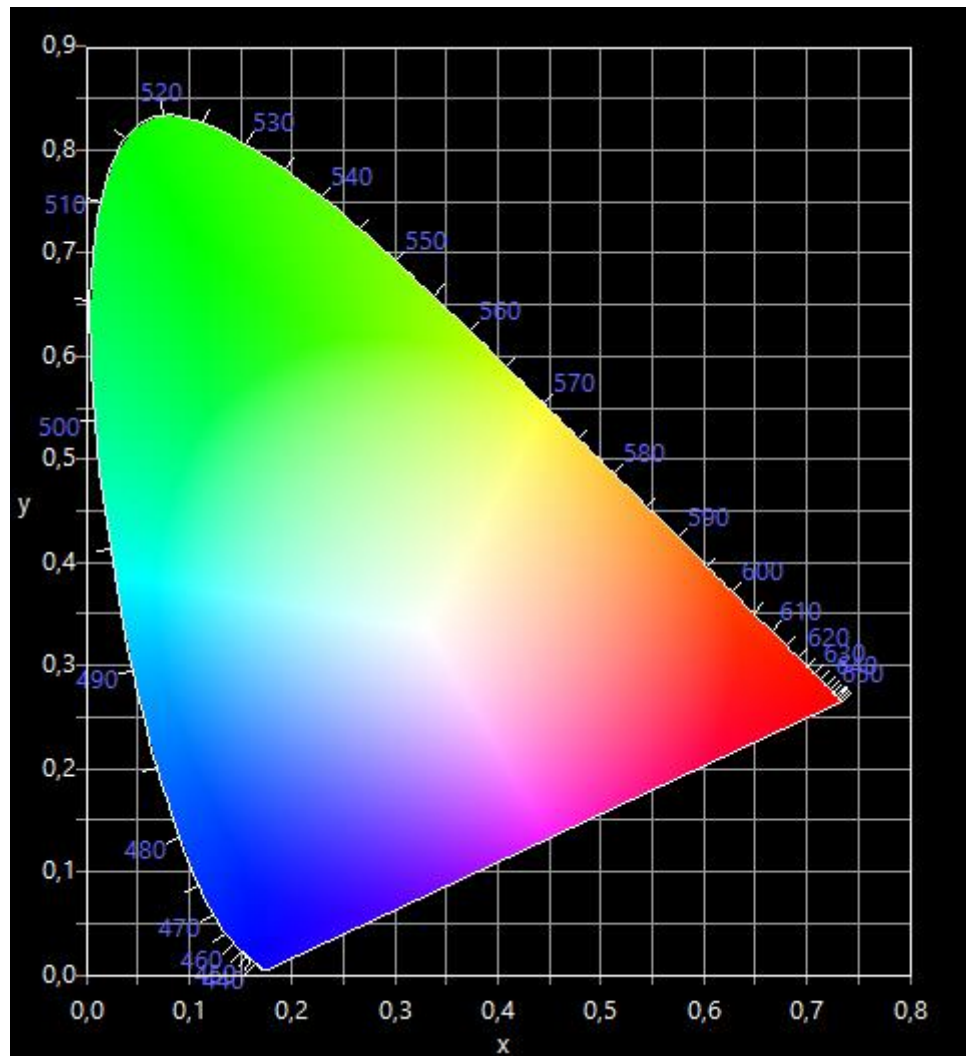
4.1.6. Fotoluminescência (PL)

As medidas de emissões de fotoluminescências das amostras foram realizadas à temperatura ambiente em um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, USA). Foi utilizada uma fotomultiplicadora R446 (Hamamatsu, Japan) com um laser de Argônio (Coherent Innova 90 K, USA) acoplado a um sistema de aquisição composto de “lock in” SR-530 controlado por um computador. O comprimento de onda de excitação foi de 405 nm.

4.1.6.1. Cromaticidade de CIE 1931

O diagrama de cromaticidade CIE (Comissão Internacional de Iluminação) é um sistema de padronização colorimétrica que verifica a emissão de luz baseada em porções relativas as cores primárias P1, P2 e P3 (vermelho, verde e azul) por meio de coordenadas. As coordenadas são derivadas de comprimentos de onda produzidos por de estímulos espectrais x, y e z produzidos no olho humano durante a incidência da luz. Normalmente o diagrama de cromaticidade é apresentada de forma bidimensional, como ilustrado na Figura 12. Este diagrama tem como funcionalidade quantificar a eficiência do funcionamento de materiais luminosos sem depender da subjetividade do observador (ORAVA, et al., 2007).

Figura 12: Esquema de representação CIE 1931.



CAPÍTULO 4

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de Raios-X

Após a síntese, as amostras foram calcinadas para eliminação da matéria orgânica e formação da fase desejada a 1500°C e 1300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min por 3h. As estruturas cristalinas formadas foram investigadas por meio da técnica de difração de raios X. Nas Figuras 13, 14 e 15, pode-se observar os padrões de fases cristalinas encontradas nas amostras com temperaturas a 1300 °C em meio reacional de 0%, 50% e 100% diol. Os resultados indicam que a fase desejada é formada, no entanto, há também a formação de fases secundárias ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e CaAl_4O_7). Percebe-se que o acréscimo do dopante promove a redução das fases deletérias e, inclusive, em alguns picos de difrações deixam de existir. Este fato confirma que o íon do európio auxilia a estabilizar a fase CaAl_2O_4 . Já a 1500°C houve formação de fase única do composto CaAl_2O_4 , como pode ser observado nas Figuras 16, 17 e 18.

Nota-se que nos difratogramas que possuem diol em sua formulação, as difrações tornaram-se levemente mais afilados, sugerindo um aumento da cristalinidade da partícula e um possível aumento da estabilização da fase CaAl_2O_4 . Outro evento observado é a redução da intensidade dos picos, o que aponta que há uma possível redução do tamanho de partícula com o acréscimo do dopante. Os resultados mostraram que em ambas as temperaturas houve formação da fase desejada. Os difratogramas apresentaram picos característicos da fase CaAl_2O_4 de estrutura cristalina monoclinica, como por exemplo os picos $2\theta = 19,01^\circ$, $30,11^\circ$, $35,70^\circ$ (HARI KRISHNA et al., 2014).

Segundo LIANG; SIAO, 2017, a redução das difrações com o aumento do dopante pode ser indícios que os íons de Eu^{3+} foram difundidos de dentro da estrutura do CaAl_2O_4 para sua superfície. Este comportamento é notado com mais facilidade que o material é calcinado a temperaturas mais elevada.

Figura 13: Difratogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1300°C em 0% de diol no meio reacional da síntese.

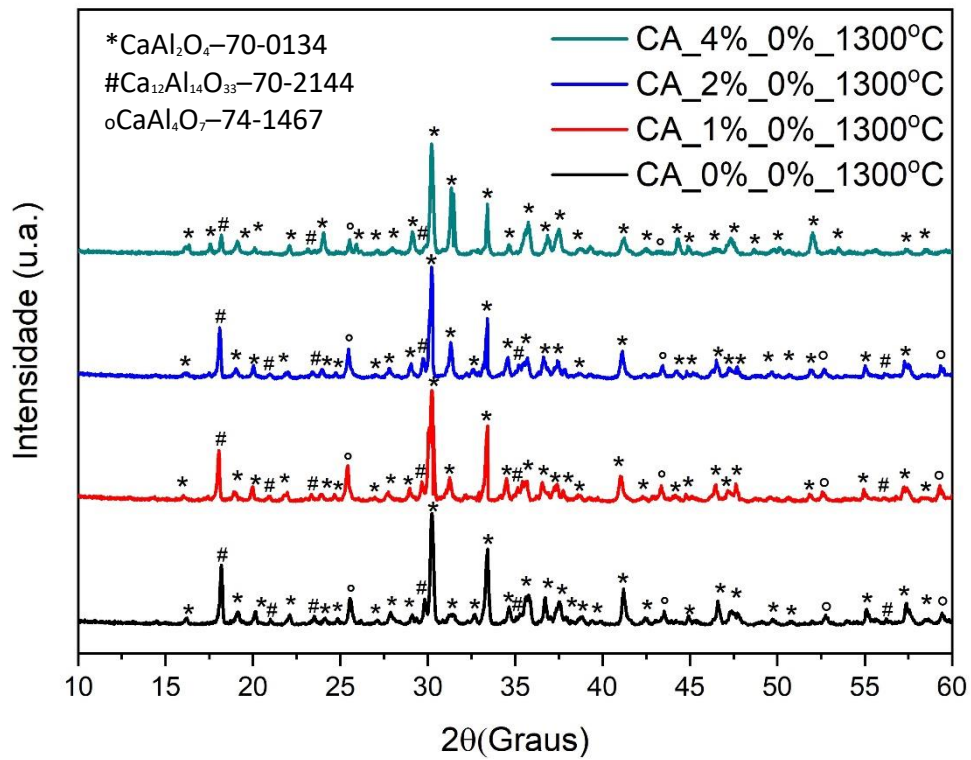


Figura 14: Difratogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1300°C em 50% de diol no meio reacional da síntese.

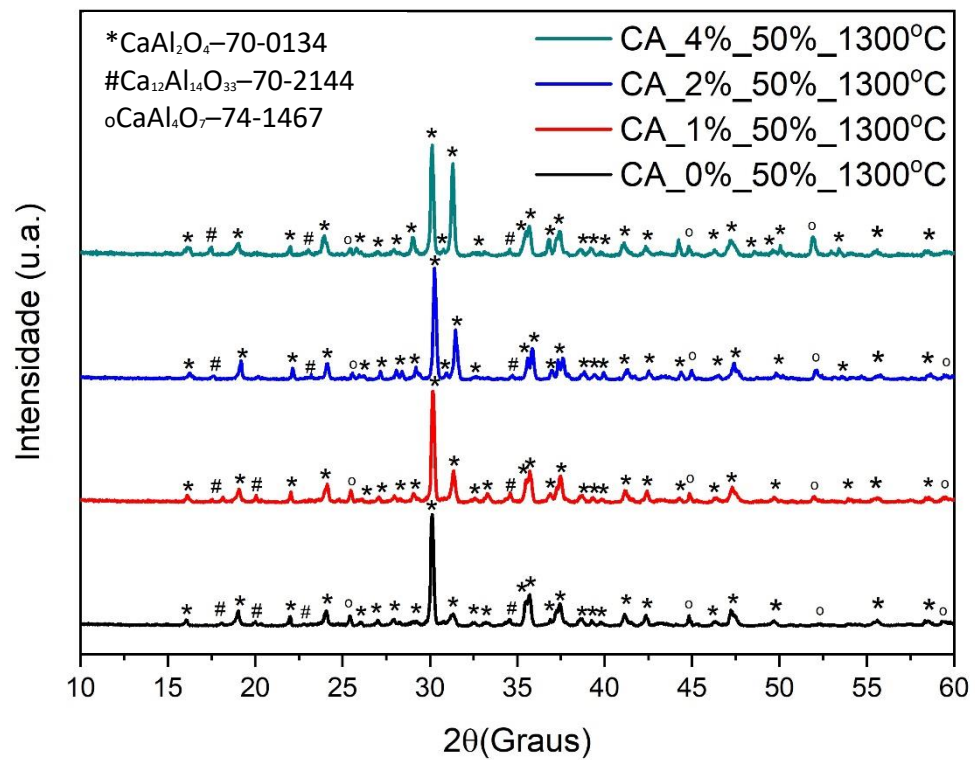


Figura 15: Difratomogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1300°C em 100% de diol no meio reacional da síntese.

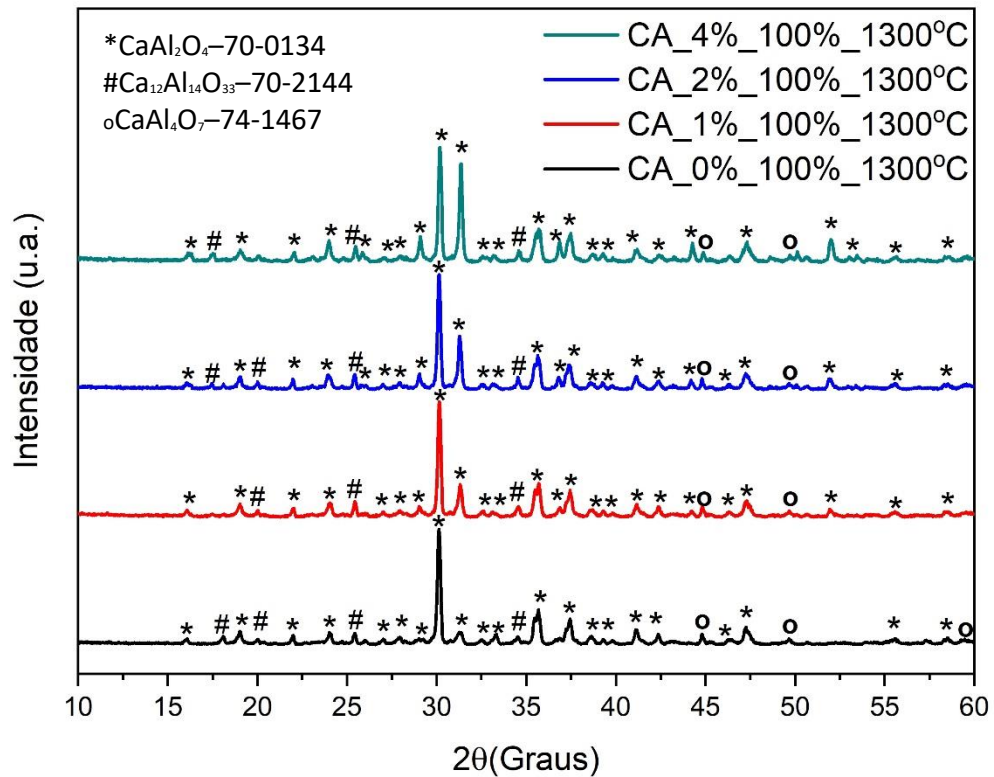


Figura 16: Difratomogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1500°C em 0% de diol no meio reacional da síntese.

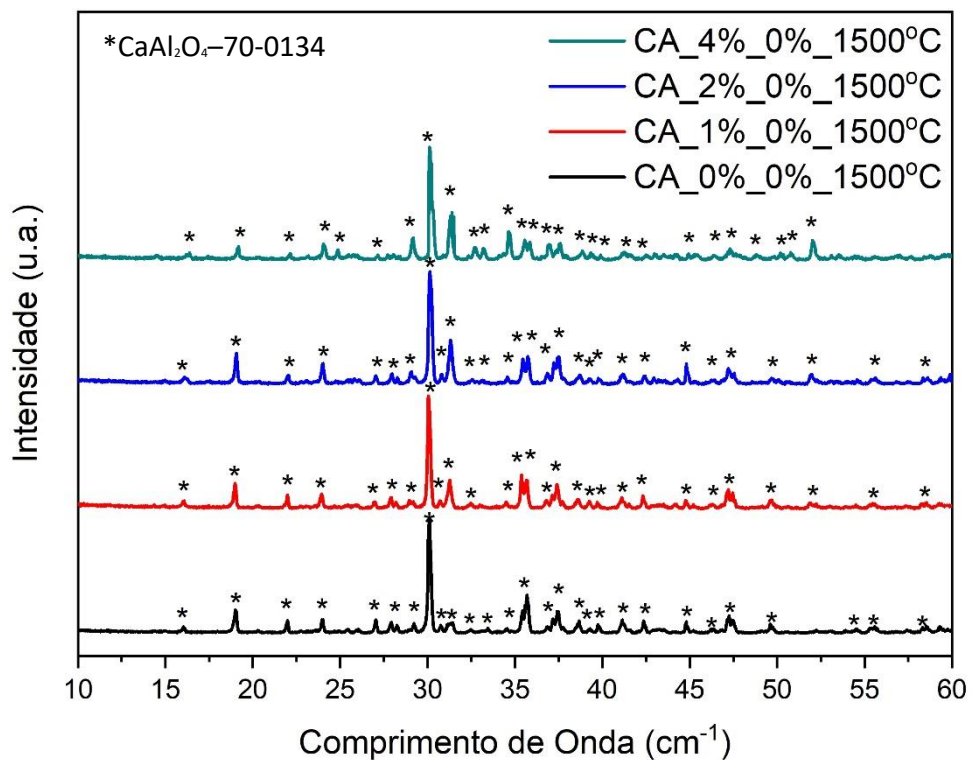


Figura 17: Difratomogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1500°C em 50% de diol no meio reacional da síntese.

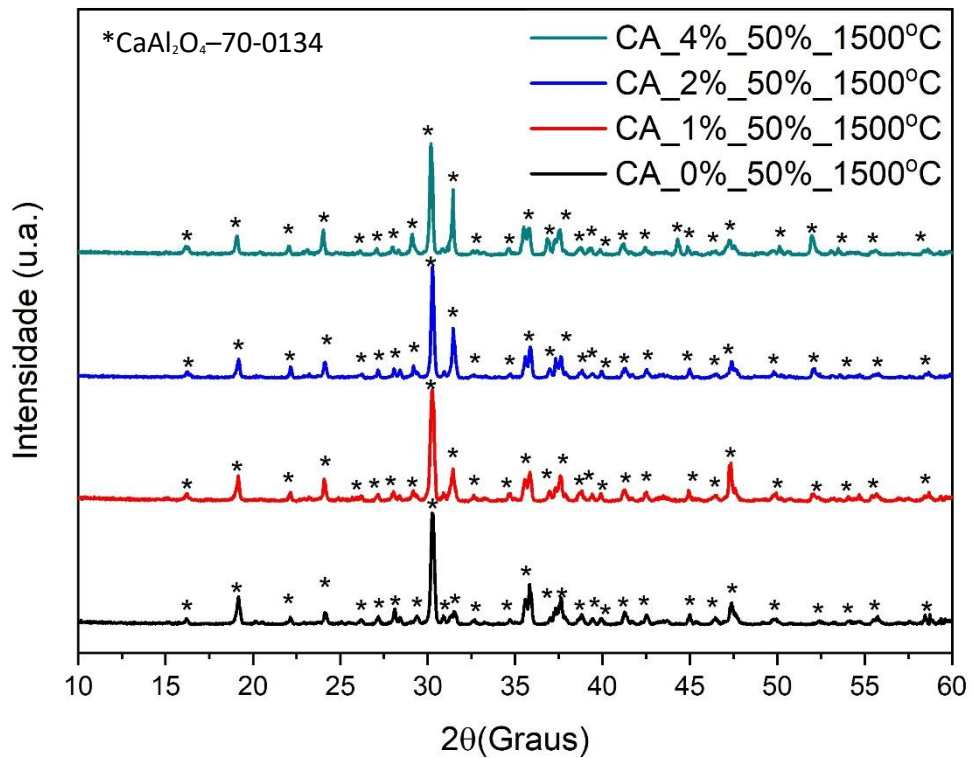
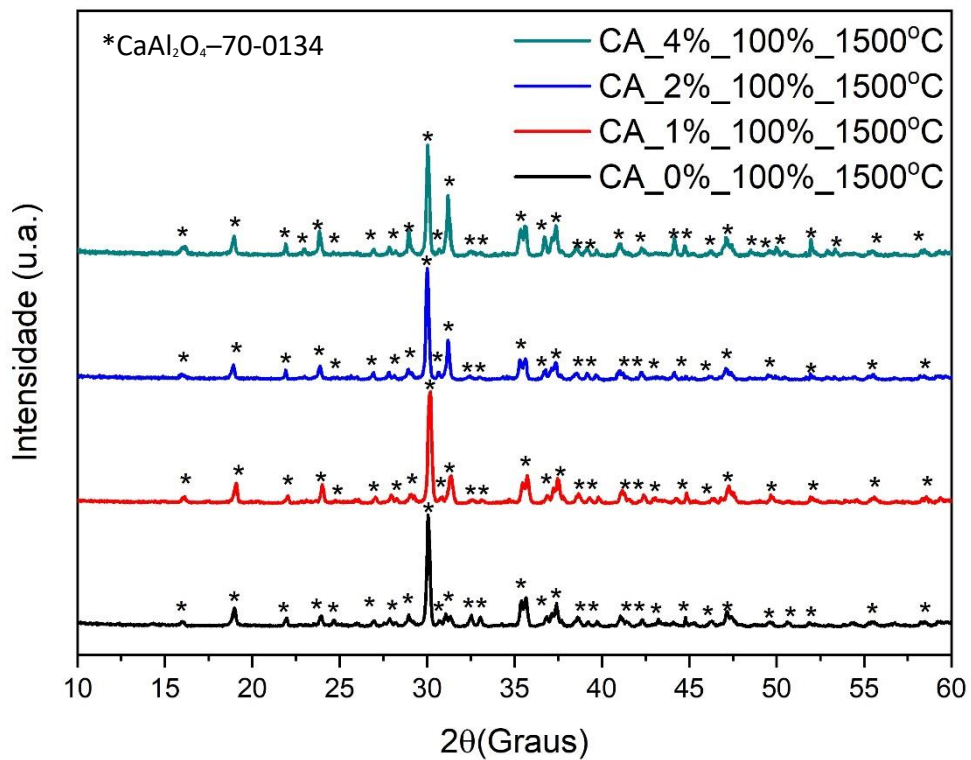


Figura 18: Difratomogramas do aluminato de cálcio a temperatura de 1500°C em 100% de diol no meio reacional da síntese.



Ao comparar os difratogramas com as fichas cristalográficas do banco de dados do Comitê Conjunto para Padrões de Difrações de Pó (JCPDS), observa-se que os resultados obtidos indicam uma estrutura cristalina semelhante a carta padrão de número 70-0134 para a fase CaAl_2O_4 (P 21/n). A 1500°C , nota-se que não há formação de fases deletérias. E nos difratogramas com a temperatura mais baixa, observou-se que houve formação de fases secundárias como a $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e CaAl_2O_7 . Para estas fases foram usadas as cartas 70-2144 e 74-1467, respectivamente. Os resultados apontam a formação das mesmas fases encontradas por LAZIĆ et al., 2006 em seu trabalho. Assim como ele é visto que as fases $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e CaAl_2O_7 em menores quantidades. Possivelmente a surgimento das fases secundárias na temperatura de 1300°C , ocorreu em consequência da falta de uma taxa de aquecimento alto e a inexistência de um controle de resfriamento provocando a decomposição do aluminato de cálcio ($17\text{CaAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 5\text{CaAl}_2\text{O}_7$).

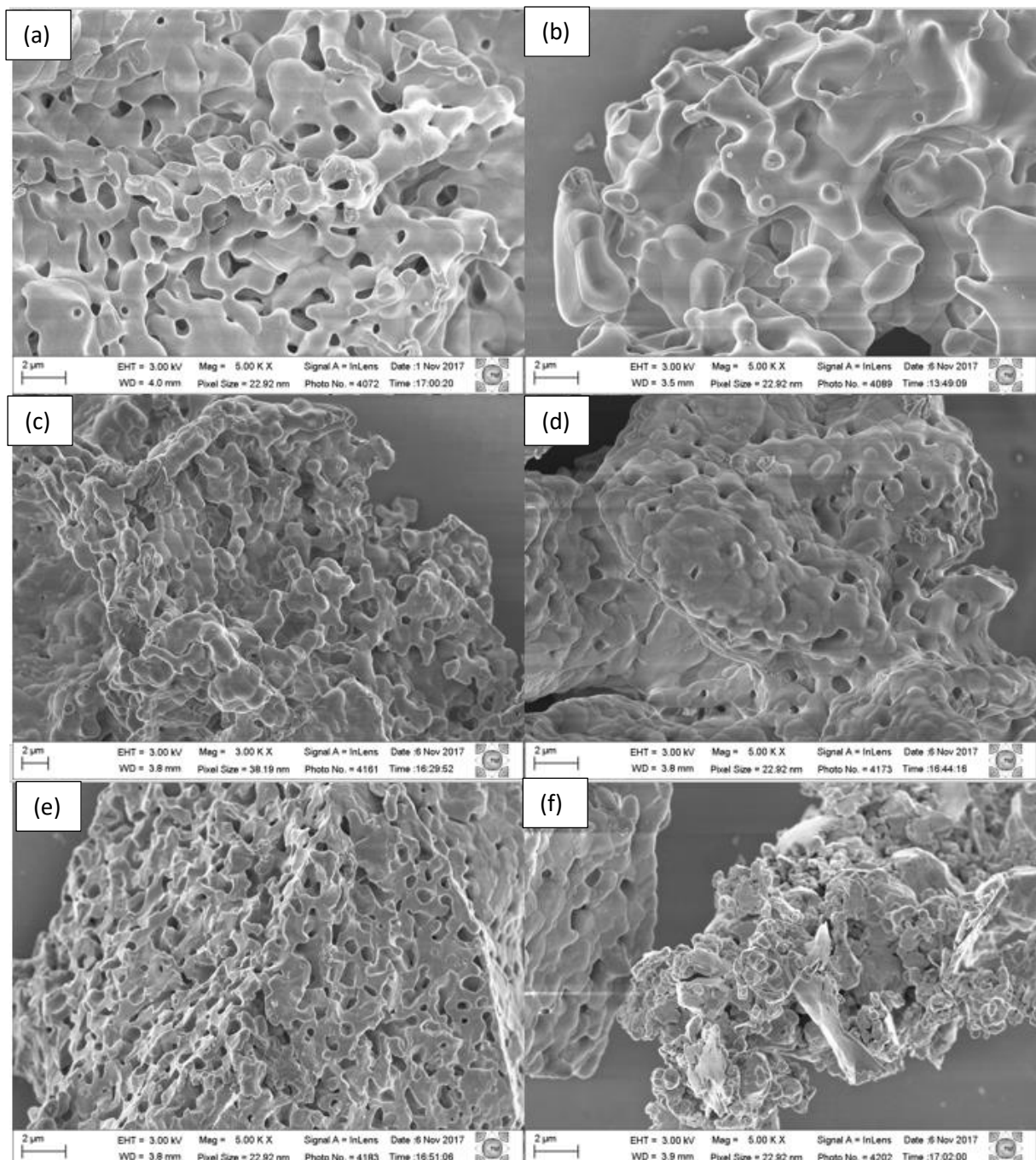
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

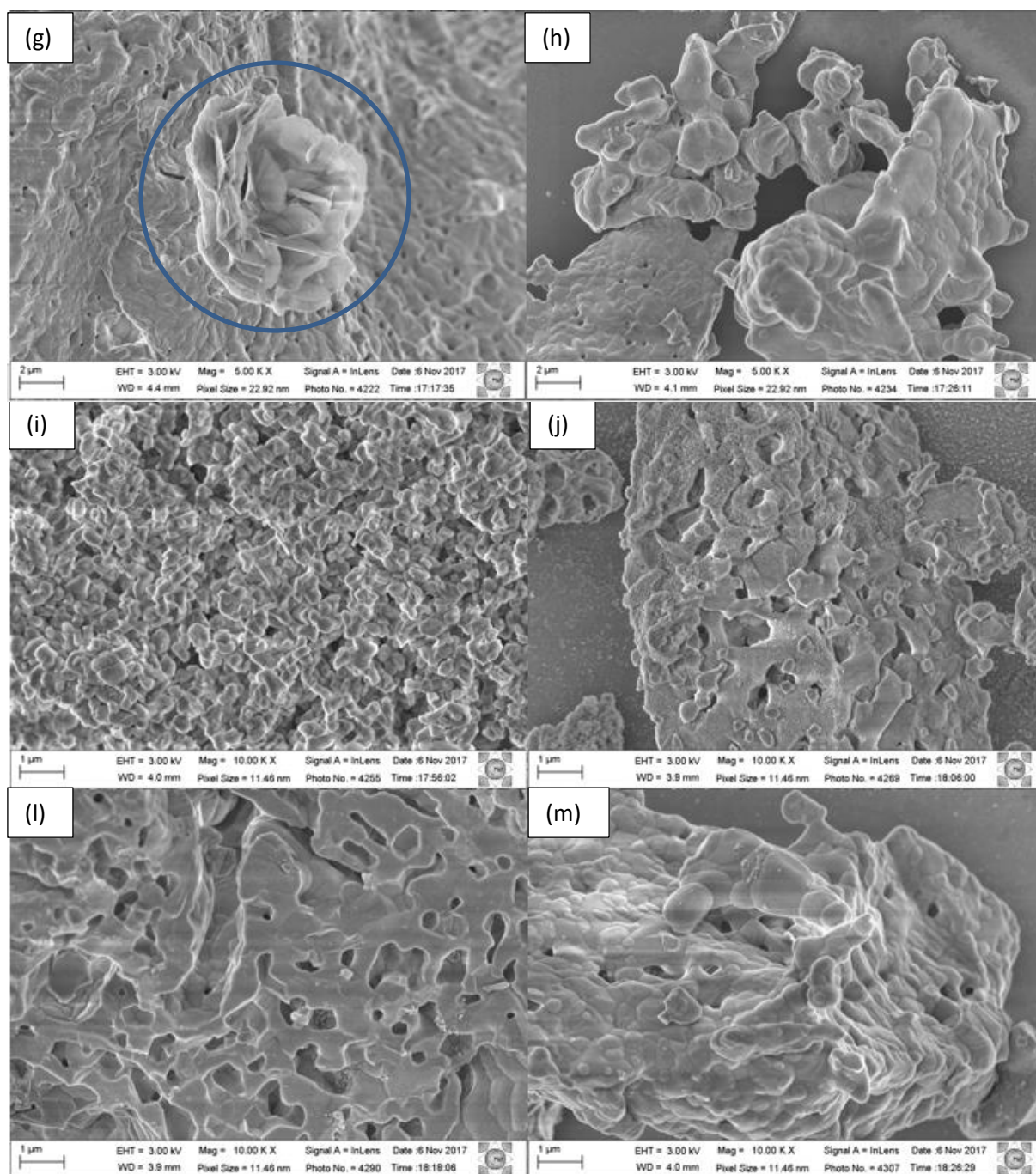
As morfologias das amostras foram caracterizadas pela microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. Por meio dessa técnica, notou-se que os aluminatos calcinados a menores temperaturas possuem partículas arredondados conectados com estruturas na forma de pescoços, esta morfologia é característica de um estado de pré calcinação. Na Figura 19 é possível analisar as micrografias das amostras com e sem adição de európio e de temperatura mais baixa. Segundo LIANG e SIAO (2017) a fase desejada é formada inicialmente de lamelas intercaladas das fases $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ com CaAl_2O_7 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 5\text{CaAl}_2\text{O}_7 \rightarrow 17\text{CaAl}_2\text{O}_4$) e com o aumento da temperatura em função do tempo, as fases se transformam em CaAl_2O_4 . Na Figura 16 g é possível ver as lamelas das fases $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e CaAl_2O_7 comentada pelos cientistas LIANG e SIAO (2017) na forma de flor.

Por meio da microscopia eletrônica e varredura, também foi observado que a adição de európio promoveu a estabilização da fase CaAl_2O_4 e a redução do tamanho da partícula. Portanto, é possível concluir juntamente com o DRX que o európio é um elemento agente de estabilização da estrutura do aluminato de cálcio. Assim como o aumento do diol, ajuda a tornar as morfologias com características de uma estrutura mais sinterizada. Outra questão observada com o aumento da concentração de diol

no meio reacional da síntese do aluminato é o fato das estruturas morfológicas tornarem-se menores, confirmando, assim, a hipótese vista nos difratogramas de raios X.

Figura 19: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo das amostras calcinadas a 1300°C (a) a (d) com meio reacional 100% água; (e) a (h) com meio 50% água e 50% diol; (i) a (m) com meio de 100% diol todos com porcentagens de európio variando de 0% a 4% seguindo a ordem crescente.

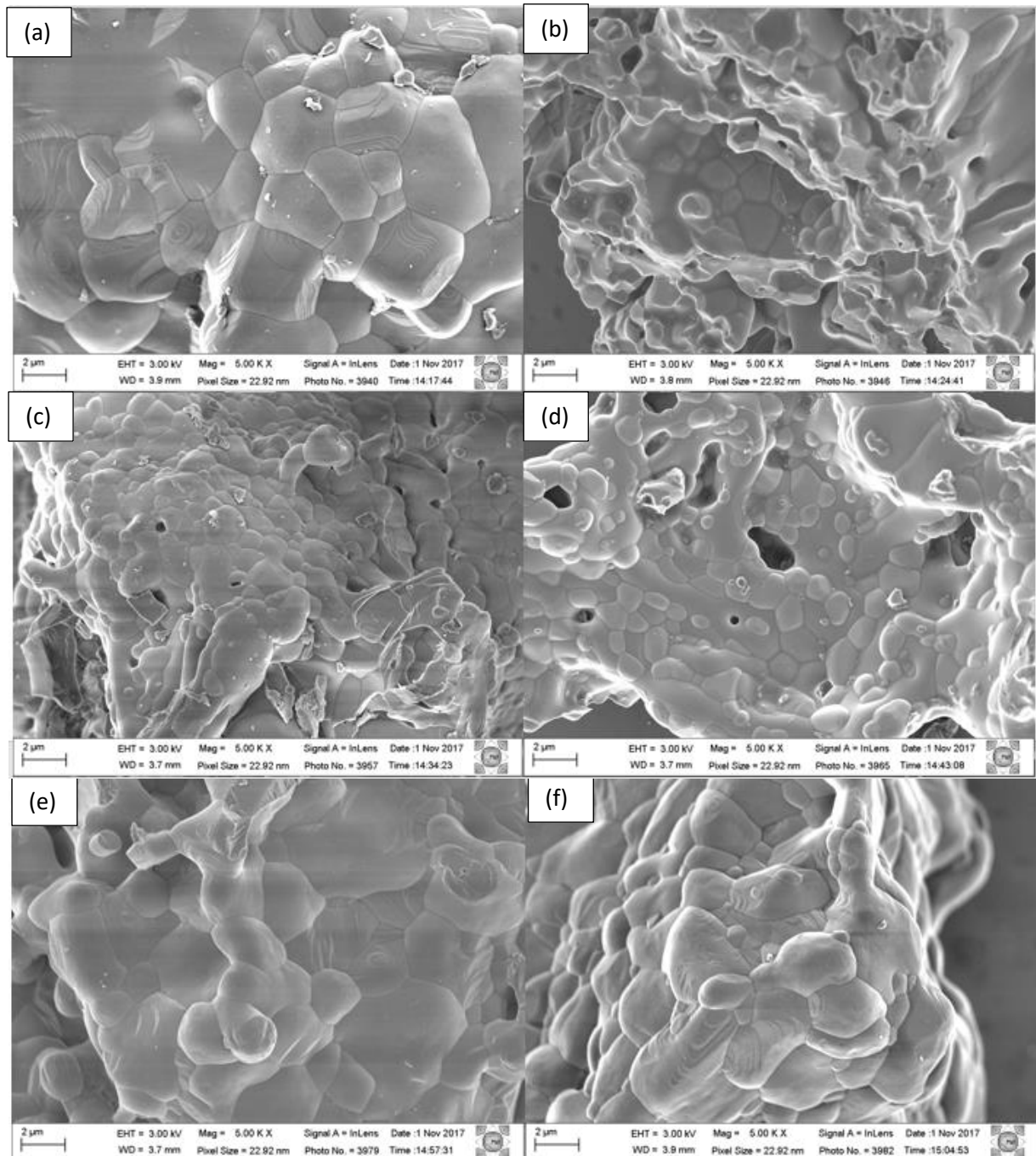


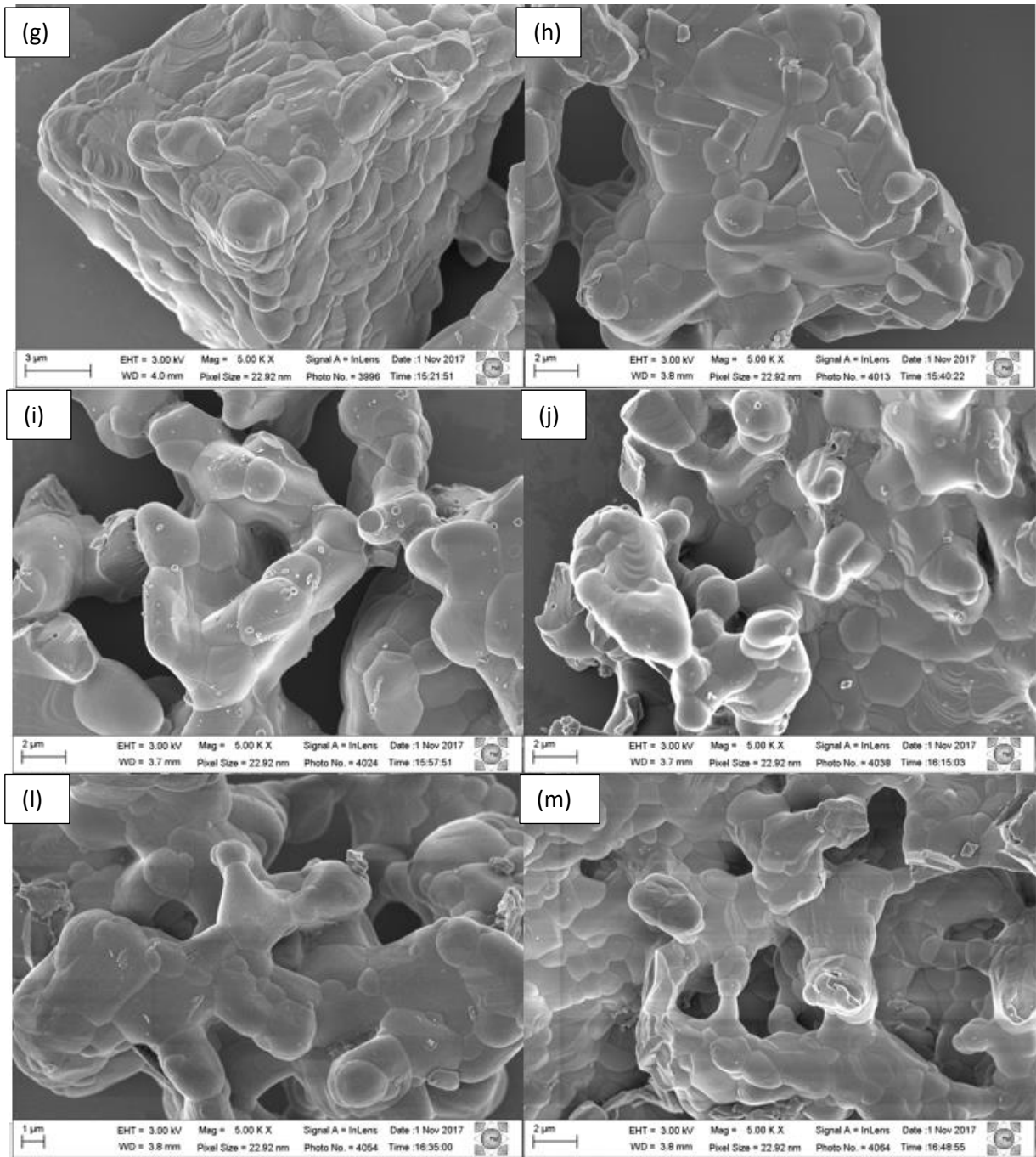


Na Figura 20 observa-se que já não há mais a presença das estruturas globulares, apenas as estruturas tridimensionais. Nota-se que o comportamento visto anteriormente com a adição de európio e diol se repetem nessa configuração. Além disso, percebe-se que ocorre um processo competitivo entre o aumento do diol e a temperatura, visto que o aumento da temperatura promove o favorecimento da formação de estruturas mais aglomeradas e sólidas, causando a desestabilização da

estrutura tridimensional, enquanto o aumento do diol promove a redução do tamanho de partícula.

Figura 20: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo das amostras calcinadas a 1500°C (a) a (d) com meio reacional 100% água; (e) a (h) com meio 50% água e 50%; (i) a (m) com meio de 100% diol todos com porcentagens de európio variando de 0% a 4% seguindo a ordem crescente.





5.3 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os tipos de ligações químicas foram verificados e analisados através da espectrofotometria de infravermelho com transformada de *Fourier*, observando os tipos de vibrações que as ligações dos materiais estudados. As Figuras de 21 a 26, mostram os espectros encontrados das amostras. Observa-se que a presença de vibrações do tipo estiramento referente a ligações Ca-O em comprimentos de onda de 475 cm^{-1} a 497 cm^{-1} . Em comprimentos de onda na faixa de 540 cm^{-1} a 750 cm^{-1} também corresponde as vibrações de ligações do grupo Al-O, no entanto são relativos a íons de alumínio que correspondem à formação tetraédrica do composto AlO_4 . Na tabela 4 é possível observar os valores dos comprimentos de onda das amostras com os com e sem dopagem nas temperaturas mencionadas anteriormente. Observa-se que os espectros acompanham uma tendência apesar de, em alguns casos, as vibrações serem mais fracas (Figura 26). Nota-se ainda que as vibrações referentes as ligações Eu-O não apareceram no FTIR, este fato, possivelmente, aconteceu devido a pequena concentração do európio. Deste modo, a análise não foi capaz de reconhecer essa vibração.

Segundo LIANG e SIAO (2017) o aumento da temperatura de calcinação promoveu um aumento na intensidade das vibrações das ligações, assim como o aumento da concentração do Diol. Nota-se ainda que apesar das ligações do európio não serem vistas, constata-se que o espectro se tornou menos intenso com o aumento da concentração do diol.

Figura 21: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1300°C com meio reacional com 0% do diol.

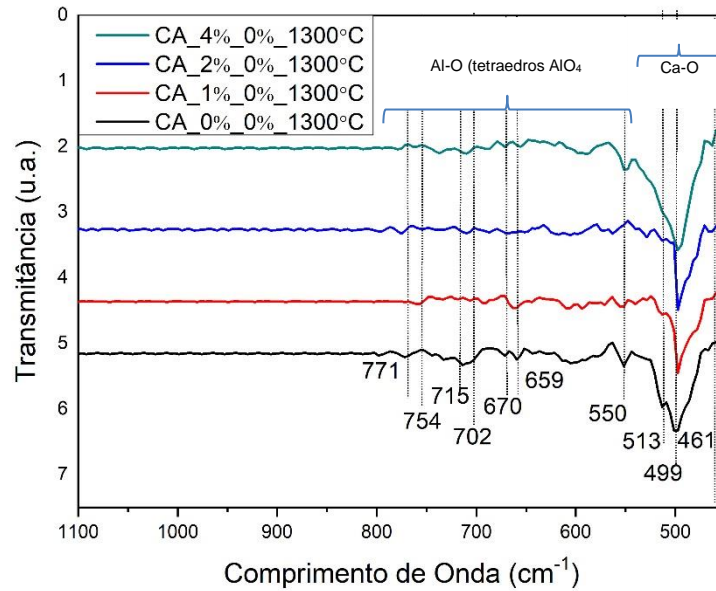


Figura 22: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1300°C com meio reacional com 50% do diol.

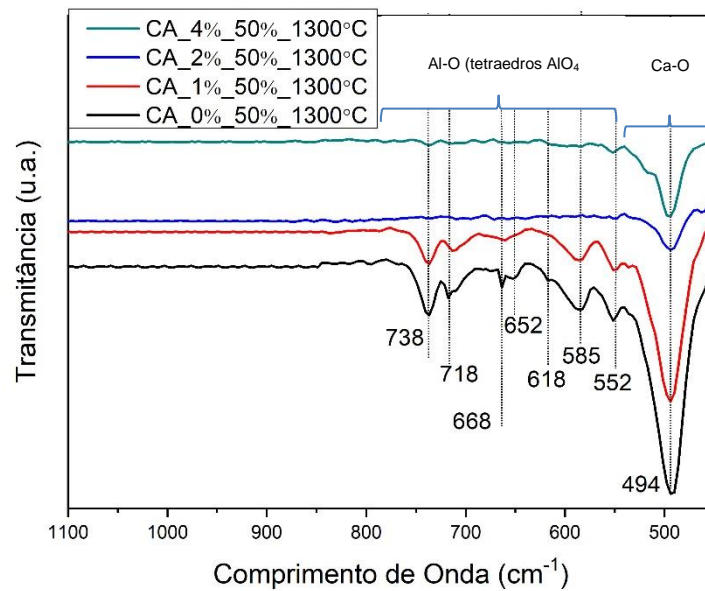


Figura 23: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1300°C com meio reacional com 100% do diol.

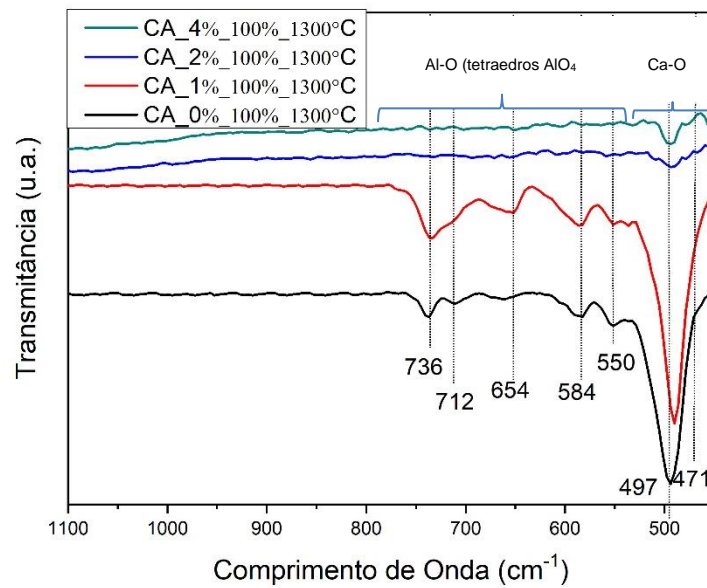


Figura 24: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1500°C com meio reacional com 0% do diol.

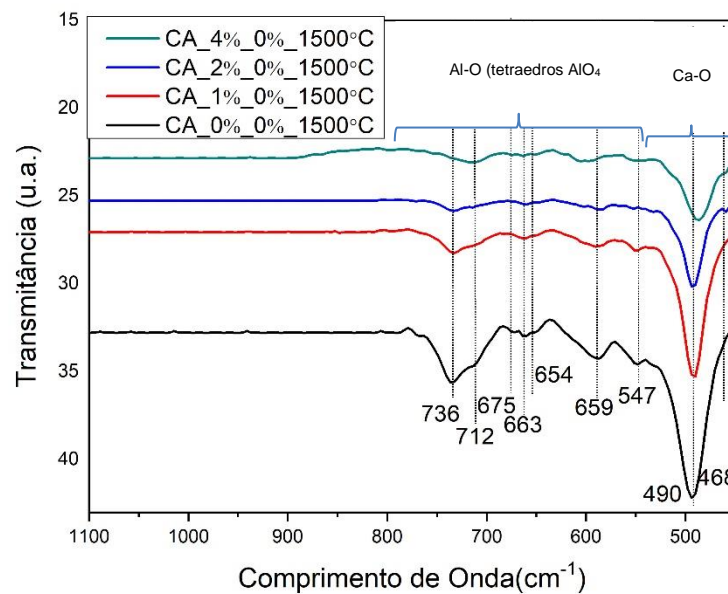


Figura 25: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1500°C com meio reacional com 50% do diol.

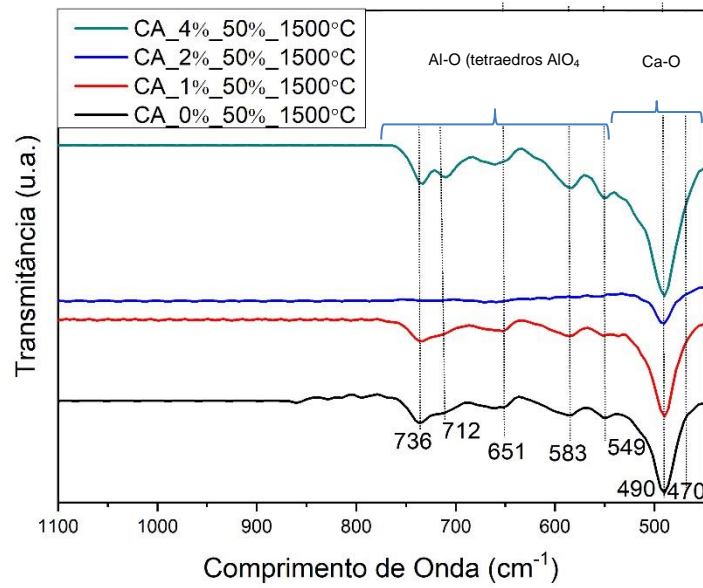


Figura 26: Espectrofotometria de infravermelho das amostras calcinadas a 1500°C com meio reacional com 50% do diol.

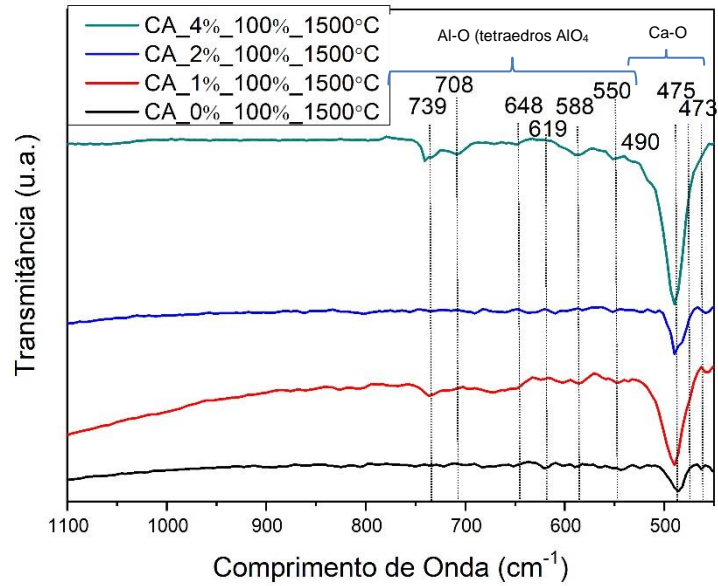


Tabela 4: Comprimento de onda característico das vibrações de ligações das amostras.

Amostras	Al-O (cm ⁻¹)	Ca-O (cm ⁻¹)
CA_0%_1300°C	754	550
	715	513
	702	499
	670	461
	659	
CA_50%_1300°C	738	494
	718	
	668	
	652	
	618	
	585	
CA_100%_1300°C	552	
	736	497
	712	471
	654	
	584	
CA_0%_1500°C	550	
	736	490
	712	468
	675	
	663	
	654	
CA_50%_1500°C	547	
	736	490
	712	470
	651	
	583	
CA_100%_1500°C	549	
	739	490
	708	475
	648	473
	619	
	588	
	550	

5.4 Energia de Band Gap

Segundo HARI KRISHNA et al., 2014, o aluminato de cálcio possui transição eletrônica indireta e permitida com $n = 0,5$. Deste modo, foram obtidas as energias de band gap descritas na Tabela 5. Observa-se que os valores encontrados por HARI KRISHINA (5,2 eV) são diferentes dos obtidos em seu estudo, possivelmente, esta ocorrência se deu por se tratar de métodos de sínteses diferentes entre os trabalhos. Nota-se que no estudo presente obteve transições eletrônicas com menores valores. Como é descrito na literatura, estruturas mais organizadas apresentam energia de gaps maiores, portanto, é possível inferir que a estrutura do CA produzido neste trabalho possui uma estrutura mais desordenada que as produzidas no trabalho citado anteriormente. Desse modo, pode-se concluir que foram criados mais níveis intermediários o que resultou em valores menores energias de Gap.

Os valores de energias de gaps encontradas variaram entre 3,7 eV e 4,0 eV. Esses resultados são satisfatórios, quanto menor a energia mais facilmente um elétron consegue transpor a camada de valência para a de condução. Provavelmente, o fato de ser obtido materiais com uma estreita faixa de variação pode estar relacionado aos mesmos tipos de síntese, precursores e temperaturas próximas, assim como pode estar relacionado ao material possuir poucos níveis intermediários associados a ele. Segundo a base de dados Materials Project, o valor teórico da banda de gap do aluminato de cálcio é de aproximadamente 4,2 - 4,9 eV (PERSSON, 2016). Esse valor ainda é bastante superior ao que foi encontrado trabalho.

Tabela 5: Valores referentes as transições eletrônicas do CaAl_2O_4 .

Amostra	Eg	Amostra	Eg
CA_0%_0%_1300°C	3,9	CA_0%_0%_1500°C	3,8
CA_1%_0%_1300°C	3,7	CA_1%_0%_1500°C	3,8
CA_2%_0%_1300°C	3,7	CA_2%_0%_1500°C	3,8
CA_4%_0%_1300°C	3,9	CA_4%_0%_1500°C	3,8
CA_0%_50%_1300°C	3,9	CA_0%_50%_1500°C	3,9
CA_1%_50%_1300°C	3,9	CA_1%_50%_1500°C	3,9
CA_2%_50%_1300°C	4,0	CA_2%_50%_1500°C	4,0
CA_4%_50%_1300°C	4,0	CA_4%_50%_1500°C	3,9
CA_0%_100%_1300°C	3,8	CA_0%_100%_1500°C	3,9
CA_1%_100%_1300°C	3,9	CA_1%_100%_1500°C	3,9
CA_2%_100%_1300°C	4,0	CA_2%_100%_1500°C	4,0
CA_4%_100%_1300°C	3,9	CA_4%_100%_1500°C	3,9

5.5 Propriedades Fotocatalíticas

As amostras de aluminato de cálcio foram submetidas a testes fotocatalíticos na degradação do corante azul de metileno. Nesta técnica as partículas produzidas foram dispersas no corante e expostas a luzes de ultravioletas durante 240 min. Nas Figuras de 27 a 29, foi possível observar que a concentração de azul de metileno decresceu quando exposto à radiação UV. Nota-se que em todas as curvas as amostras com menores temperaturas obtiveram maiores degradações. Este fato pode ser explicado pelo indicativo de uma maior área superficial dessas amostras e uma possível difusão do európio de dentro da estrutura do material para fora, modificando, assim, de forma negativa, a partícula para essa propriedade. Outro fato que pode-se levar em consideração é o aumento da cristalinidade e estabilização da fase CaAl_2O_4 que promovem a redução dos defeitos e aumento da organização cristalina com o crescimento da concentração de dopante e de diol. Este fato promove um impacto negativo na atividade fotocatalítica do material. Portanto, as amostras com menores concentrações de európio e diol, assim como menores temperaturas, possuem melhores atividades fotocatalíticas.

Figura 27: Variação da concentração do azul de metileno submetido a CaAl_2O_4 dopado no decorrer do tempo com meio reacional de 0% do diol.

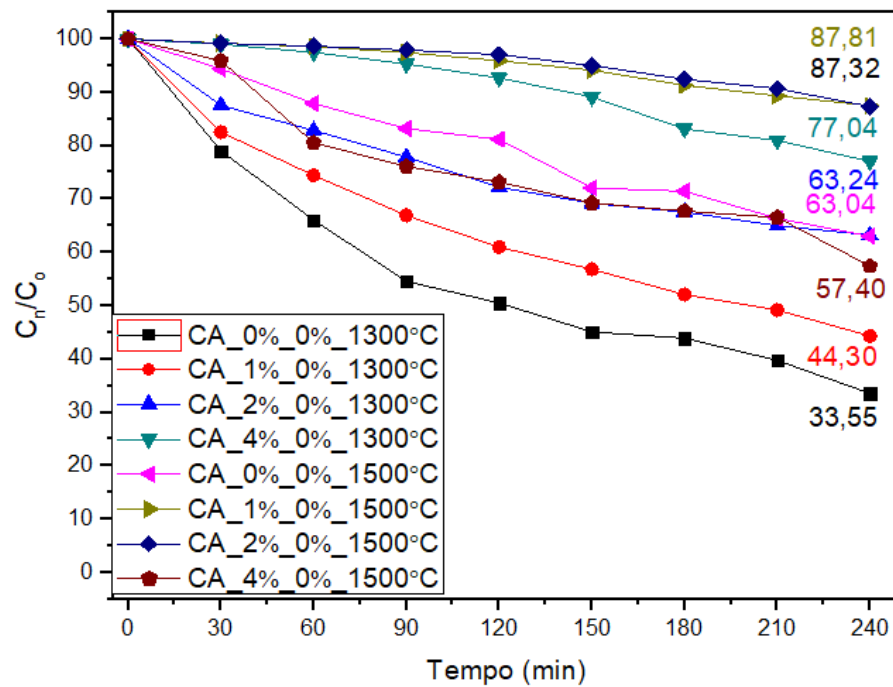


Figura 28: Variação da concentração do azul de metileno submetido a CaAl_2O_4 dopado no decorrer do tempo com meio reacional de 50% do diol.

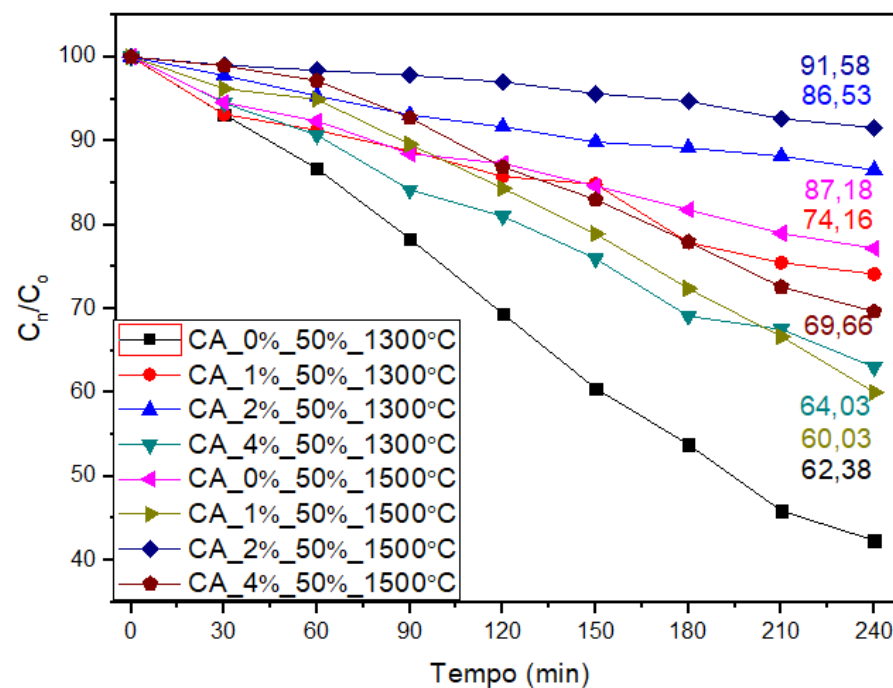
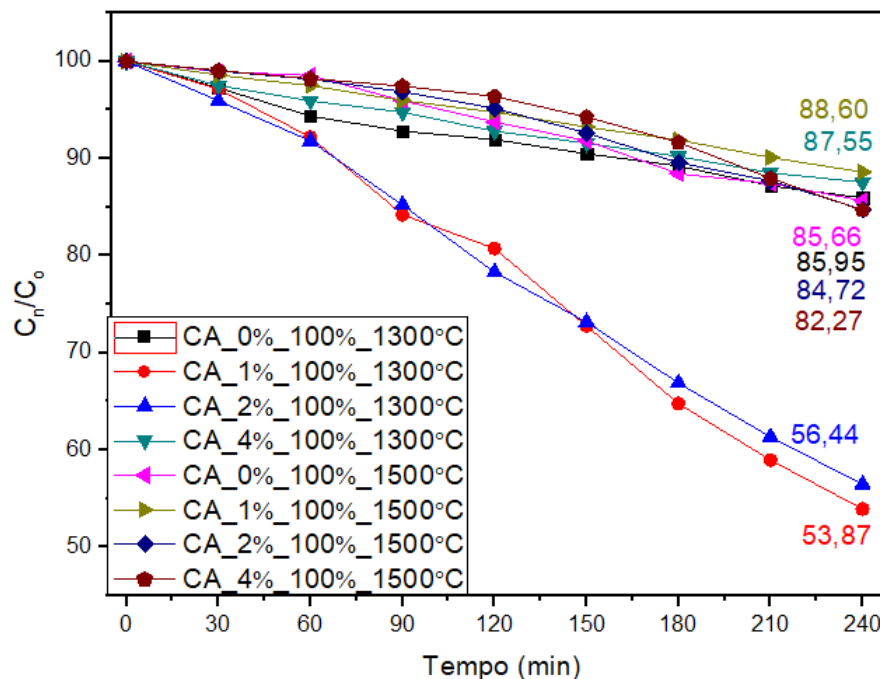


Figura 29: Variação da concentração do azul de metileno submetido a CaAl_2O_4 dopado no decorrer do tempo com meio reacional de 100% do diol.



5.6 Propriedade Luminescente

As propriedades luminescentes são atribuídas normalmente a defeitos de oxigênio intersticiais. Estes defeitos produzem a formação de estágios intermediários na região do gap por compensação de cargas, resultando na redução da energia necessária para promover um elétron da camada de valência para o de condução.

As Figuras de 30 a 35 exibem os comportamentos dos espectros referentes às amostras de CaAl_2O_4 puras e dopadas com transições características e com as 5 transições bem definidas, como descritas no capítulo 2. Nota-se que há emissões mais intensas em picos que estão situados entre 580nm e a 710nm (Tabela 6), cujas às transições eletrônicas são de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Nas curvas abaixo constata-se que para cada meio reacional e temperatura de calcinação o aumento do dopante tornou os picos característicos das transições mais intensos. Com isso, é possível deduzir que o aumento do dopante promove uma maior probabilidade de transferência de elétrons e favorecendo o aumento da atividade fotoluminescente do composto, apesar desse aumento também produzir o aumento da ordem do material.

Observa-se que em 620nm é onde ocorre a maior emissão em quase todas as amostras, esta transição é caracterizada por ser sensível à ocupação local do európio (III) no sítio e pelo salto quântico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (WIGLUSZ et al., 2012) (JANÁKOVÁ et al., 2007). Alguns autores relatam também que há a ocorrência de alta intensidade e de transição eletrônica da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em comprimentos de onda de 613nm (JANÁKOVÁ et al., 2007; WIGLUSZ et al., 2012). No entanto, as amostras CA_1%_100%_1300°C e CA_1%_0%_1500°C apresentaram maiores intensidades na banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.

Os íons lantanídeos possuem transições interconfiguracionais 4f proibidas pela regra de Laporte e permitidas apenas quando há mudança paridade. As transições podem ser caracterizadas por dipolos elétricos (DE), dipolos magnéticos (DM) e múltiplos elétricos (ME). Os DM são duas vezes menores que os DE e os ME só são observados em átomos altamente ionizados. No entanto, apesar das interações dos TRs serem proibidas, um outro mecanismo produzido por esses materiais é o dipolo elétrico forçado (DEF). Esta última transição pode ocorrer devido a uma mistura de configurações 4f de mesmas paridades com outros de paridades opostas

Segundo NAGPURE et al., 2011, a transição da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (580nm) aparece quando a ligação Eu—O é forte e com os íons de európio que ocupam sítios simétricos. Mas ainda assim é caracterizado por uma transição proibida. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ não é sensível à ocupação do dopante, ela é causada por mudanças no campo magnético dos cristais. Essa transição é quase independente do meio químico da vizinhança do íon de TR e espera-se até 3 picos derivados dos desdobramentos quando há baixa simetria. Já as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ são aquelas que estão situadas entre 680 e 710nm e são caracterizadas por vários picos.

Tabela 6: Transições eletrônicas do európio e seus comprimentos de onda.

Transições Eletrônicas	Comprimento de Onda (cm ⁻¹)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	577 a 581
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	585 a 600
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610 a 625
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	640 a 655
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680 a 710

No composto estudado, é possível observar os íons Ca^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} e Eu^{3+} com raios iônicos 0,095, 0,051, 0,135 e 0,099nm, respectivamente. Neste caso, devido à semelhança dos raios atômicos, há maior probabilidade de o európio substituir íons de cálcio preferencialmente. Neste trabalho, é possível observar a compensação de cargas por oxigênio intersticial, vacâncias de cálcio, deslocamento de íon de cálcio para sítio de alumínio ou por vacâncias do dopante no sítio do cálcio. Estas compensações de cargas promovem a formação de deformações (visto anteriormente no capítulo 4.2) produzindo picos com maiores intensidades nas transições sensíveis à simetria local.

Figura 30: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 0% de diol calcinado a 1300°C .

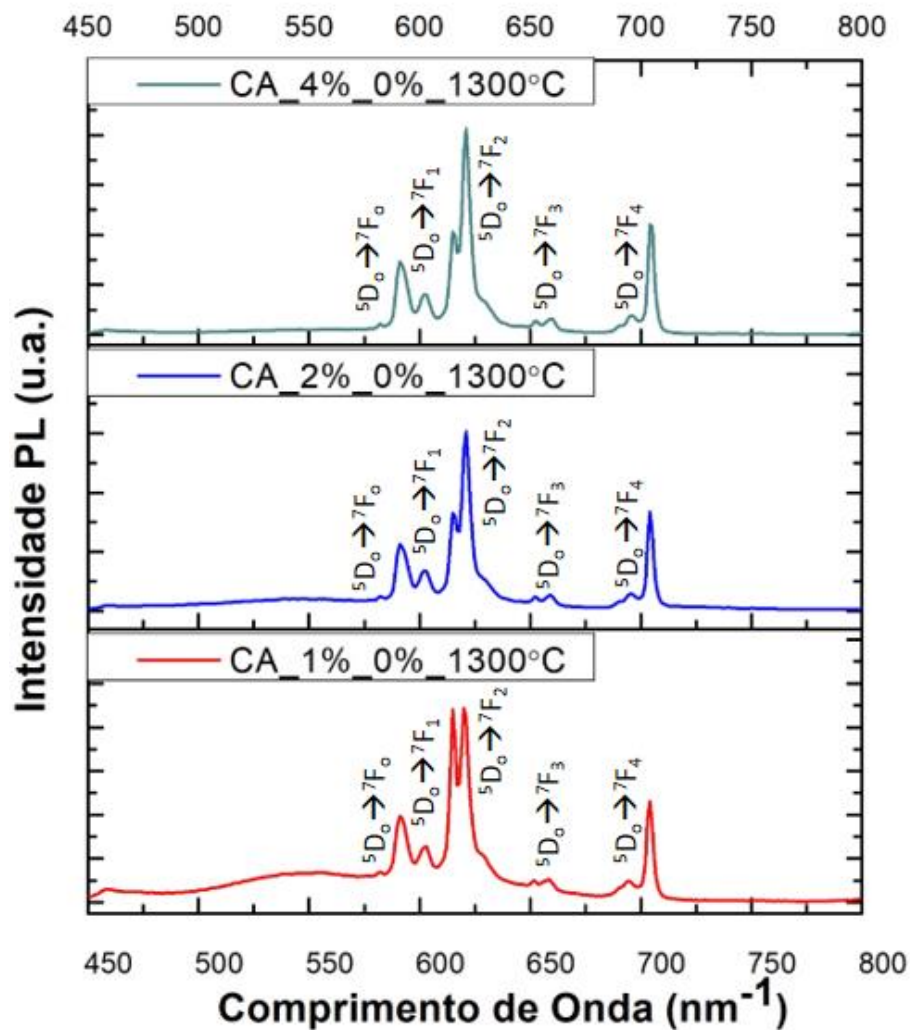


Figura 31: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 50% de diol calcinado a 1300°C .

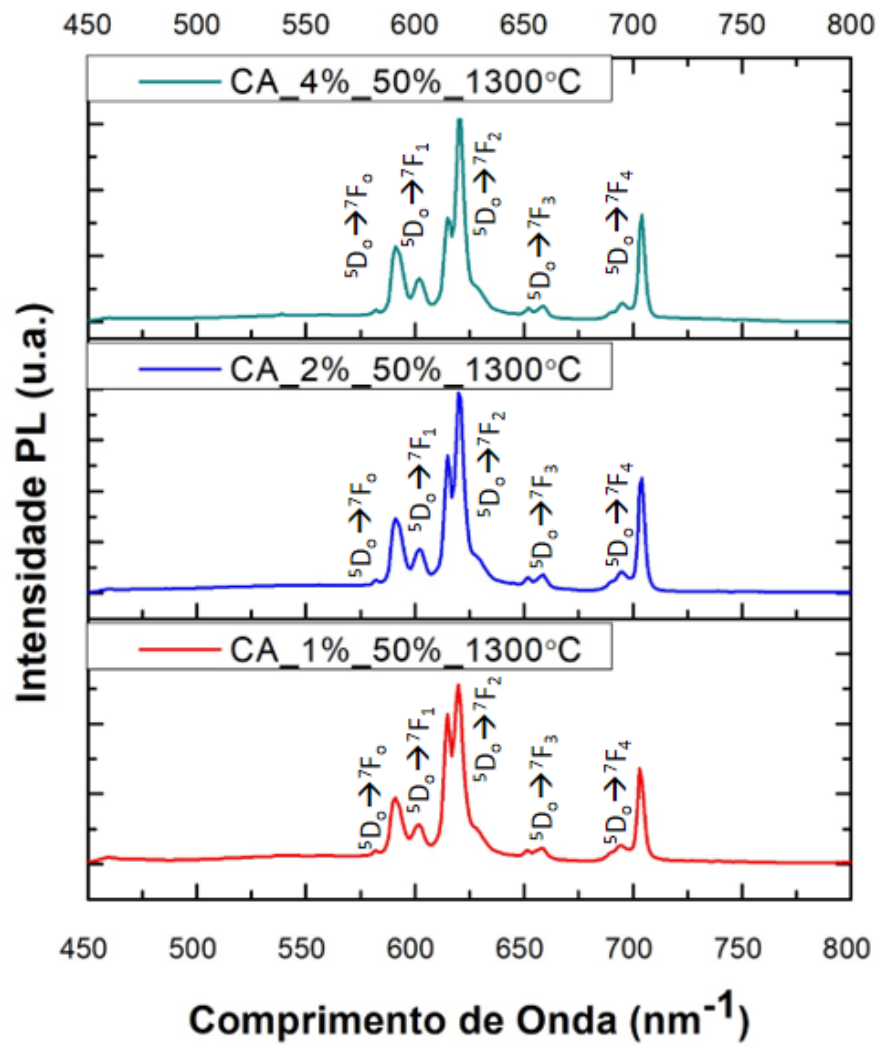


Figura 32: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 100% de diol calcinado a 1300°C .

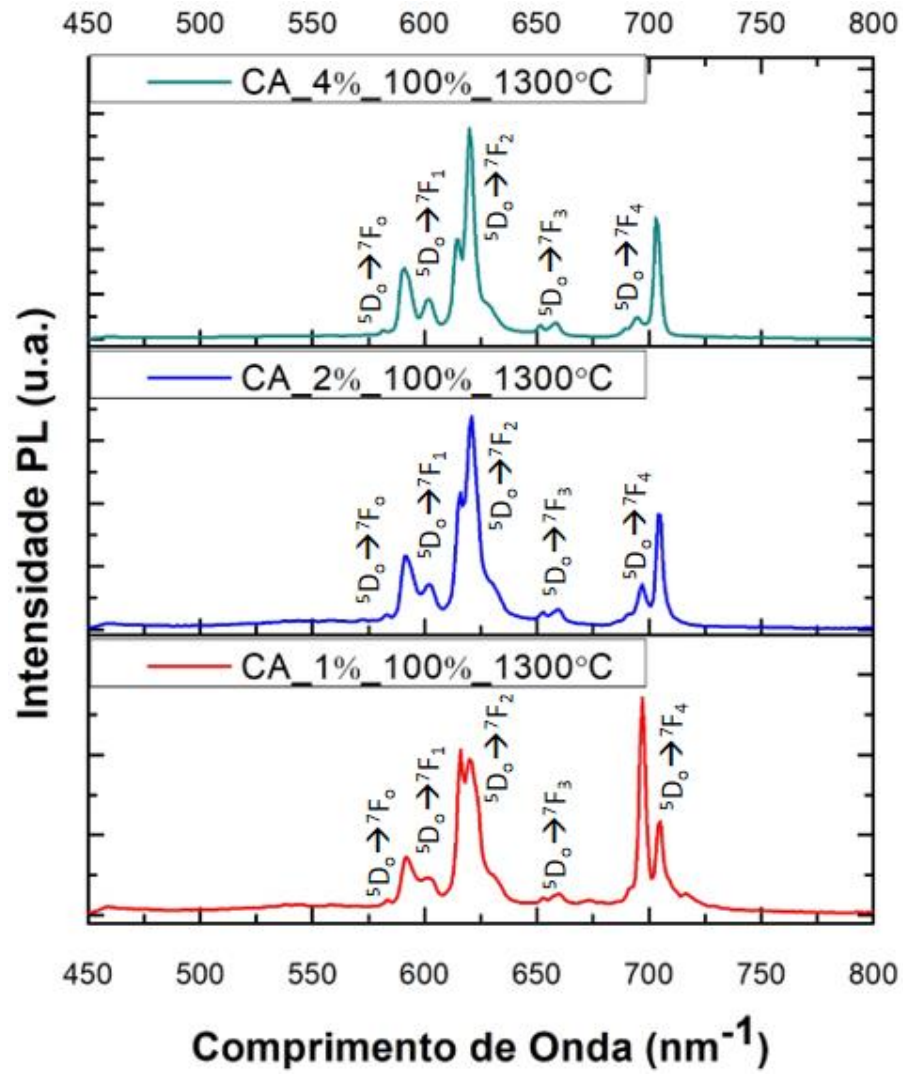


Figura 33: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 0% de diol calcinado a 1500°C .

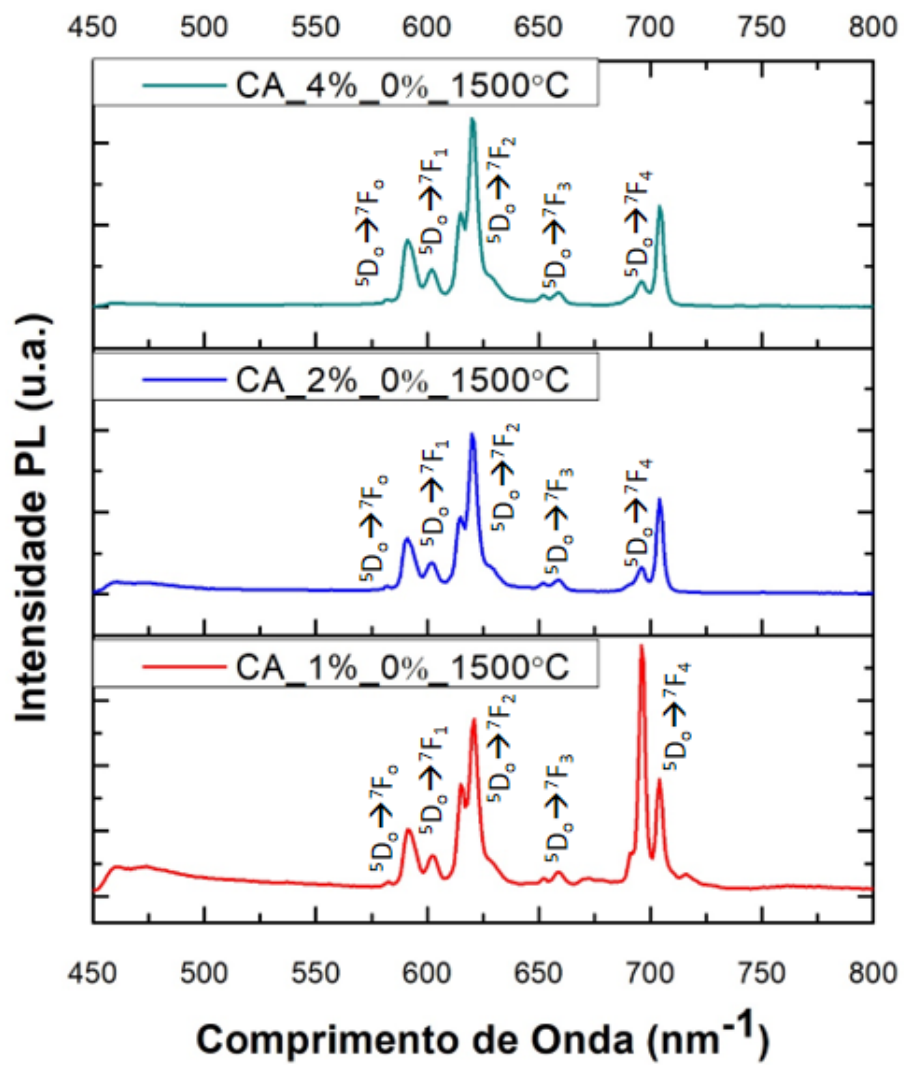


Figura 34: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 50% de diol calcinado a 1500°C .

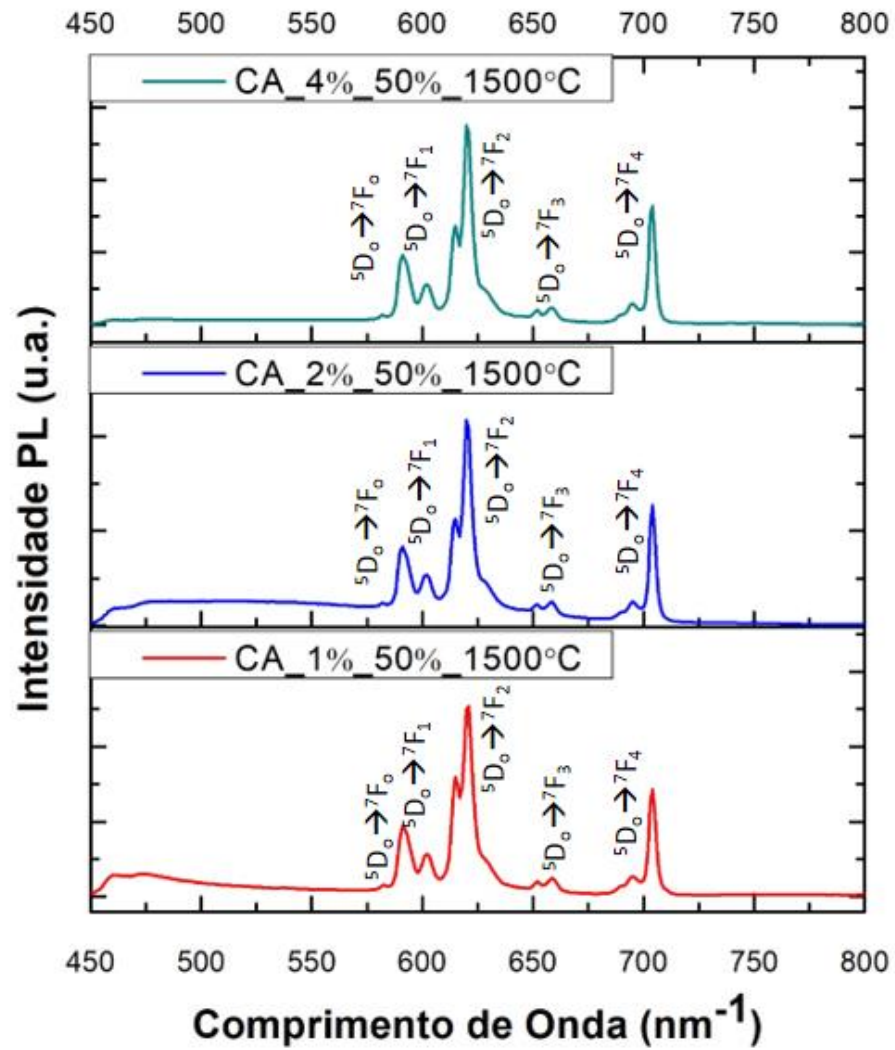
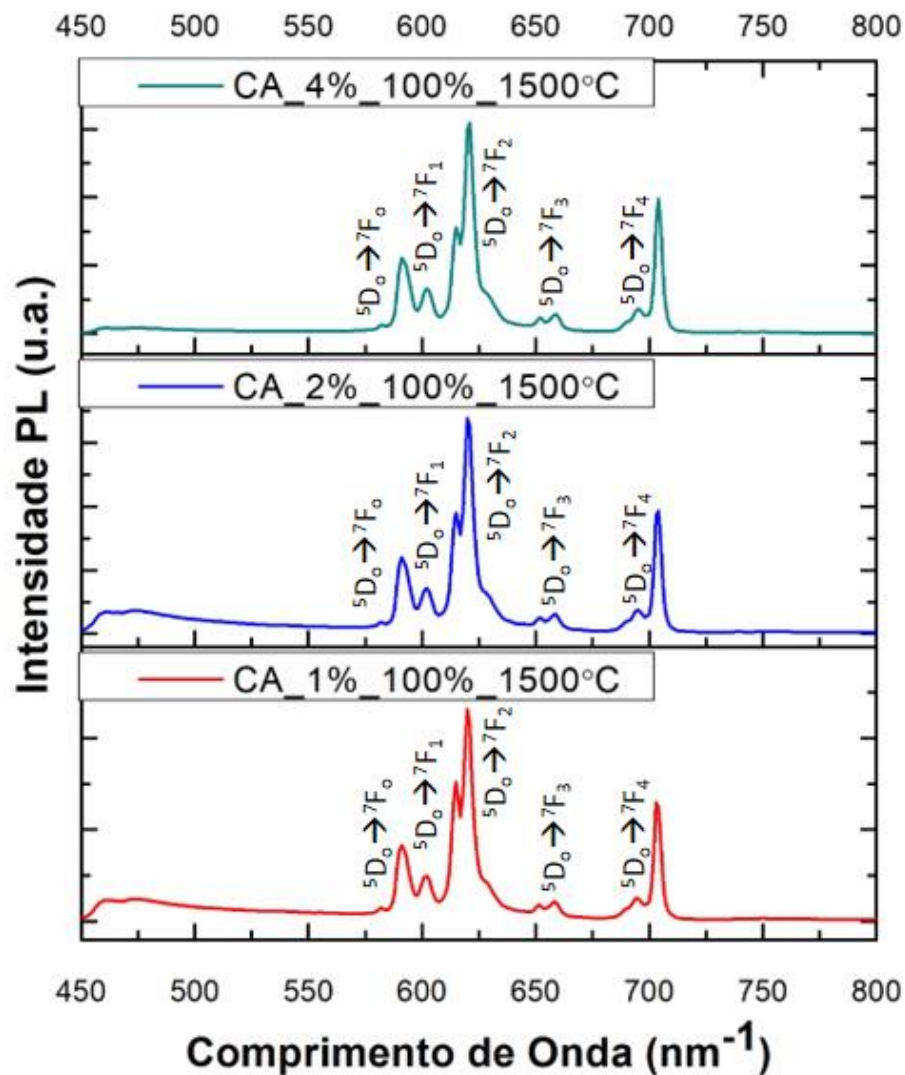


Figura 35: Espectro de fotoluminescência das amostras de CaAl_2O_4 em meio a 100% de diol calcinado a 1500°C .



Na Figura 36, é possível observar os espectros de fotoluminescências que apresentaram maiores intensidades de cada relação entre meio reacional e temperatura de calcinação. Percebe-se que em todas as amostras que apresentavam maiores concentrações de dopante foram as que exibiram maiores intensidades de picos, com exceção da composição $\text{CA}_2\%_{50\%}_{1300^\circ\text{C}}$. Entre as curvas abaixo, percebe-se que o que apresentou maiores resultados foram $\text{CA}_4\%_{100\%}_{1500^\circ\text{C}}$ e $\text{CA}_4\%_{50\%}_{1500^\circ\text{C}}$.

Nota-se, também, que o aumento do diol no meio reacional tornou os picos mais intensos, assim como o aumento da temperatura proporcional um comportamento semelhante. Os resultados estão descritos na Figura 37 na ordem

crecente. Estudos apontam que a fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{24}\text{O}_{33}$ possui muitos átomos de oxigênio em sua superfície e possui fração de água em sua estrutura interna, principalmente em temperaturas mais baixas, promovendo uma redução na atividade fotoluminescentes (LIANG; SIAO, 2017). Sendo, portanto, essa razão um dos indícios da redução da atividade luminescente nas amostras calcinadas a 1300°C .

Figura 36: Espectros de fotoluminescências das amostras de CaAl_2O_4 com maiores intensidades.

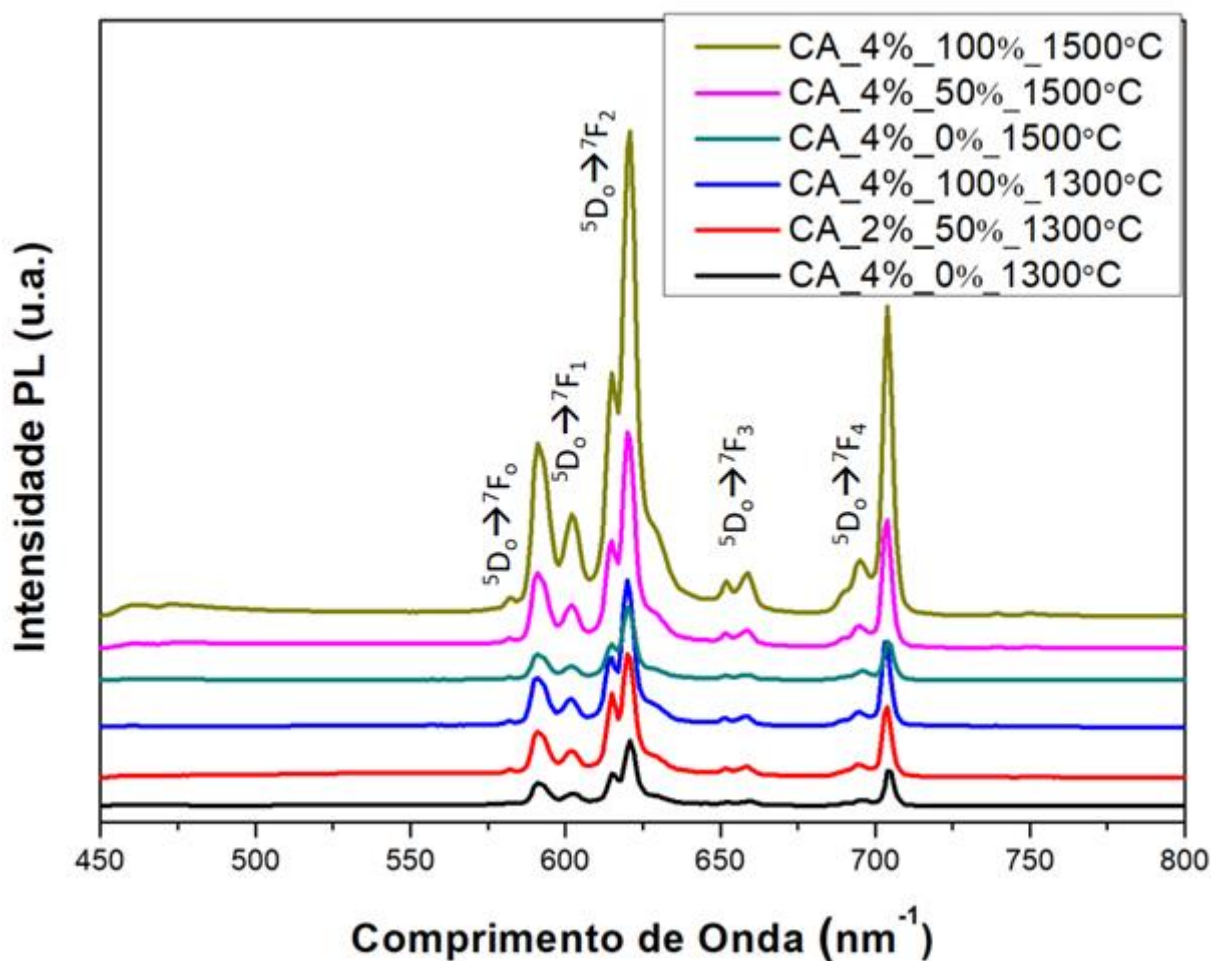
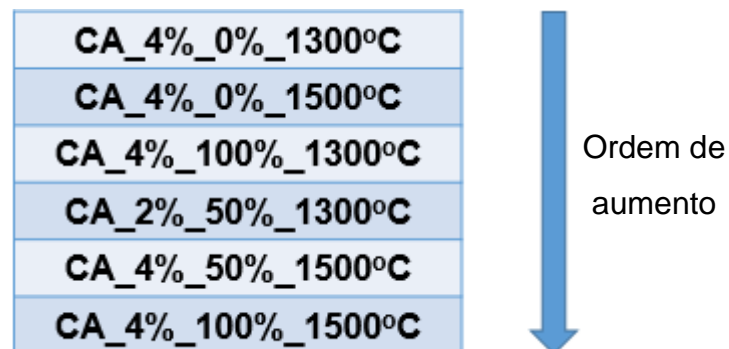


Figura 37: Esquema representativo do aumento da intensidade dos espectros da atividade fotoluminescente em ordem crescente.



5.6.1 Diagrama CIE

As colorações da intensidade de emissão das amostras podem ser verificadas pela determinação das coordenadas cromáticas CIE em valores derivados de estímulos espectrais em X, Y e Z. A Tabela 7 corresponde a correlação das cores e a temperatura das cores das amostras. Na Figura 38 é possível observar os diagramas de CIE.

Tabela 7 - Coordenadas de cores do diagrama CIE 1931.

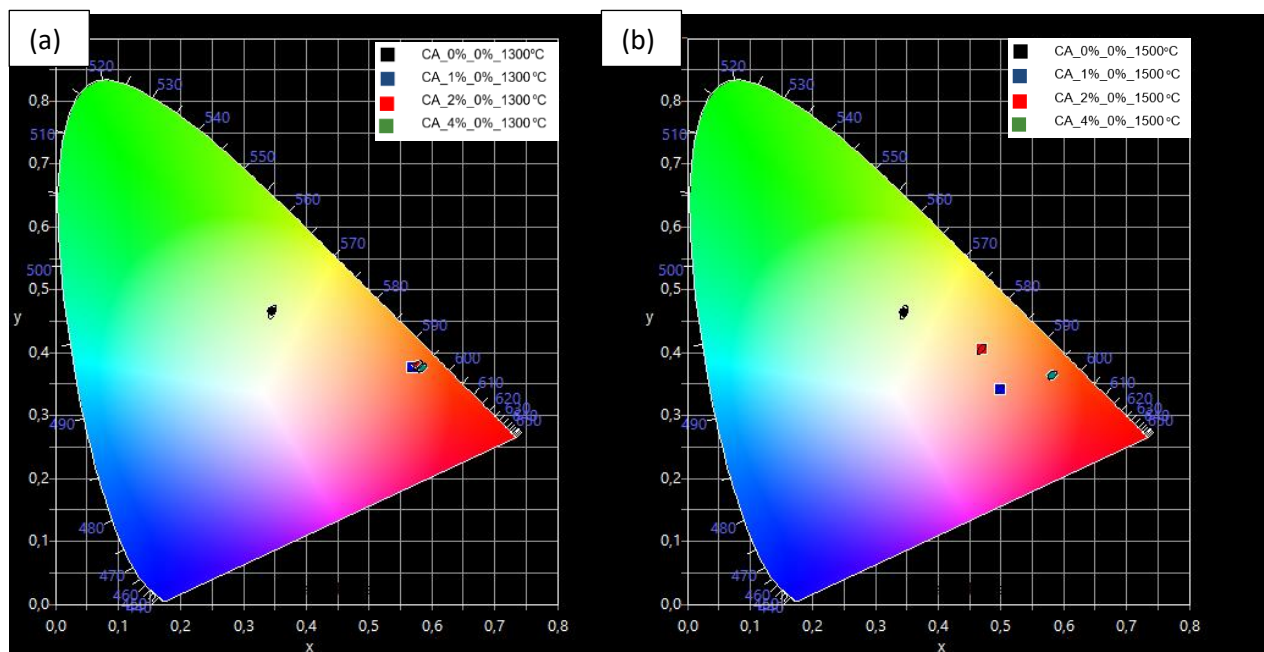
Amostras	X	Y	CCT (K)	COR
CA_0%_0%_1300°C	0,3534	0,4737	5056	Verde
CA_1%_0%_1300°C	0,5062	0,4224	2242	Laranja
CA_2%_0%_1300°C	0,5435	0,3986	1785	Laranja
CA_4%_0%_1300°C	0,5952	0,3638	1314	Laranja avermelhado
CA_0%_50%_1300°C	0,3458	0,4646	5211	Verde
CA_1%_50%_1300°C	0,569	0,3763	1506	Vermelho
CA_2%_50%_1300°C	0,5781	0,3799	1475	Vermelho
CA_4%_50%_1300°C	0,5842	0,3761	1425	Vermelho
CA_0%_100%_1300°C	0,3268	0,4500	5665	Verde
CA_1%_100%_1300°C	0,5647	0,3724	1511	Laranja
CA_2%_100%_1300°C	0,5844	0,3697	1393	Laranja
CA_4%_100%_1300°C	0,6125	0,3604	1222	Vermelho
CA_0%_0%_1500°C	0,3182	0,4479	5701	Verde Azulado
CA_1%_0%_1500°C	0,4568	0,349	2237	Laranja
CA_2%_0%_1500°C	0,5359	0,3393	1501	Laranja
CA_4%_0%_1500°C	0,6079	0,3514	1201	Vermelho
CA_0%_50%_1500°C	0,3450	0,4641	5229	Verde Azulado
CA_1%_50%_1500°C	0,4984	0,3418	1774	Laranja
CA_2%_50%_1500°C	0,4693	0,4055	2534	Laranja
CA_4%_50%_1500°C	0,5817	0,3641	1380	Vermelho
CA_0%_100%_1500°C	0,2949	0,4164	6690	Verde Azulado
CA_1%_100%_1500°C	0,5027	0,3487	1784	Laranja
CA_2%_100%_1500°C	0,5011	0,341	1747	Laranja
CA_4%_100%_1500°C	0,6019	0,3459	1202	Vermelho

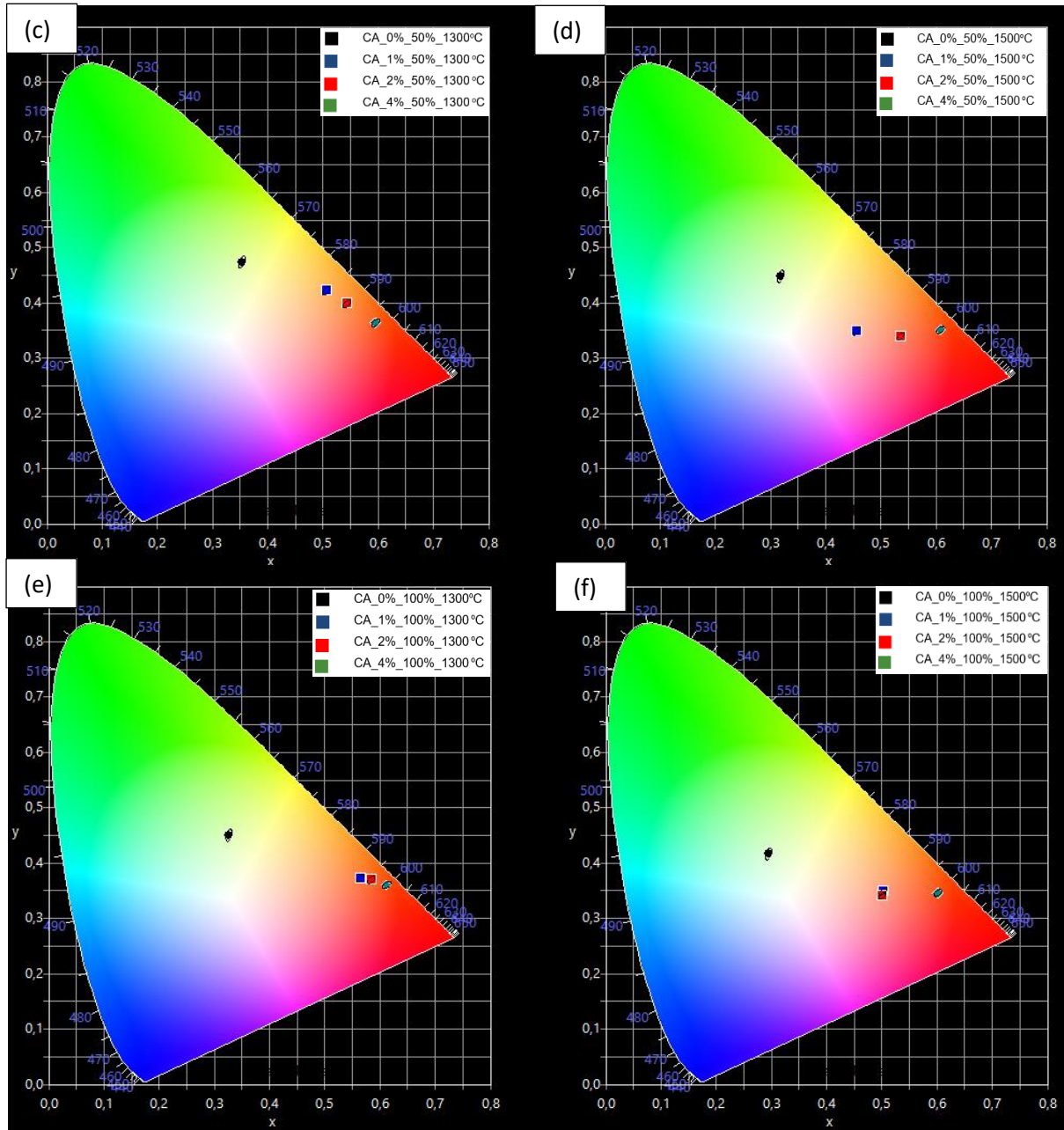
As amostras de $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, apresentam cores esverdeadas com tendência ao azul quando $x = 0$ e a medida que o valor de x aumenta, as amostras apresentam tons alaranjados e avermelhados. Segundo HARI KRISHNA et al., 2014; MAIA et al., 2008; ZHANG et al., 2015 o aluminato de cálcio dopado com európio com oxidação +2 possui emissão na cor azul, enquanto que o +3 tem emissão com tons

avermelhados. Como esperado, as amostras tornaram-se avermelhada confirmando a presença do európio nas amostras de CaAl_2O_4 .

A temperatura de 1300°C , nota-se que as amostras com $x = 0$ a cor de emissão são tons esverdeados, provavelmente, este fato está associado com a mistura de fases dentro da amostra. E quando há o aumento do valor de x e das concentrações do diol, as amostras tendem a emitir uma cor mais avermelhada o que também confirma que o európio e o diol estão produzindo a estabilização da fase desejada. Já a 1500°C , ocorre uma contribuição significativa da cor azul, possivelmente devido a estabilização da fase CaAl_2O_4 devido à alta temperatura. Este fato também pode estar associado ao surgimento da banda $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ com maior intensidade. Como já descrito, essa banda está relacionada com a mudanças de nox de alguns átomos de európio de +3 para +2. Com o incremento de frações de diol e do elemento európio, a emissão torna-se alaranjada e avermelhada como esperado.

Figura 38: CIE 1931 das amostras de Aluminato de cálcio a 1300°C (a), (c) e (e) em concentração do diol a 0 %, 50% e 100%, respectivamente, e a 1500°C (b), (d) e (f) com as mesmas concentrações de diol.





CAPITULO 5

6. CONCLUSÃO

Os pós de aluminato de cálcio dopado com európio sintetizado foram sintetizados com sucesso pelo método sol-gel no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0\%$, 1% , 2% , 4%). A fase desejada foi obtida pela calcinação dos pós nas temperaturas de 1300°C e 1500°C . Como esperado, este material apresentou propriedades luminescentes e durante o estudo foi possível chegar às seguintes conclusões:

Os difratogramas de raios X confirmaram a presença da fase CaAl_2O_4 , nas temperaturas anteriormente citadas, com estrutura cristalina monoclinica de grupo espacial $\text{P}21/\text{n}$. Observou-se que a presença do európio estabilizou a fase do aluminato de cálcio.

Nas micrografias realizadas por MEV-FEG apontaram a formação de estruturas pré calcinada na temperatura mais baixa e totalmente calcinação a 1500°C . Notou-se a formação de uma estrutura com uma maior área superficial para a temperatura mais baixa e menor para a mais alta.

As energias de gap das amostras apresentaram uma pequena variação (de $3,7\text{ eV}$ e $4,0\text{ eV}$), sendo este um resultado satisfatório e menor que a literatura.

Nas propriedades luminescentes, notou-se que houve uma redução da energia necessária para promover um elétron da camada de valência para a camada de condução com o acréscimo do dopante e diol. Assim como esperado, as amostras com maiores concentrações de európio III e butanediol exibiram comportamento fotoluminescente de maior intensidade. Também foi observado que os espectros apresentaram emissão na região de coloração laranja avermelhado.

7) SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi desenvolvido a síntese pelo método sol-gel do composto $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ com variações de concentrações de 1,4 butanediol no meio reacional. Também foi estudado do comportamento das propriedades fotoluminescente e fotocatalíticas. Com base nos resultados encontrados, seguem as seguintes propostas para estudos futuros.

- a) Sintetizar o aluminato de cálcio com taxas de aquecimentos mais baixas e controlar sua taxa de resfriamento com a finalidade de observar a redução da decomposição da fase.
- b) Sintetizar o aluminato de cálcio com dopagem dupla de terras raras a fim de intensificar a fotoluminescência.
- c) Utilizar outros tipos de dióis para comparar as eficiências e as influências nas propriedades.
- d) Investigar o tempo de decaimento desse material, ou seja, o tempo que o material luminescente permanece com alto brilho.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A.; ENGEL, F. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: Série da Tecnologia Mineral, n: 66 CETEMICNPq, 1994.

AITASALO, T. et al. Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates. **Journal of Luminescence**, v. 94–95, p. 59–63, 2001.

AITASALO, T. et al. Sol-gel processed Eu^{2+} -doped alkaline earth aluminates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 341, n. 1–2, p. 76–78, 2002.

AITASALO, T. et al. Eu^{2+} doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes. **Optical Materials**, v. 26, n. 2, p. 113–116, 2004.

AITASALO, T. et al. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} and R^{3+} doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 10, p. 4589–4598, 2006.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. [s.l: s.n.].

BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 60–73, 2014.

CHANG, C. et al. Luminescence of long-lasting $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphor by co-precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, n. 2–3, p. 509–513, 2006.

CICILLINI, S. A. Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante. **Tese de Doutorado**, p. 140, 2006.

DE LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 608–613, 1998.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e

perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.

DIALLO, P. T. et al. Improvement of the optical performances of Pr^{3+} in CaTiO_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 324, p. 218–222, 2001.

DINALI, G. S. Elementos Terras Raras Em Materiais Derivados Da Indústria De Fosfatos No Brasil. **Departamento de Ciência do Solo**, p. 107, 2014.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. Second ed. Boca Raton, Florida. CRC Press: Boca Raton, 2004.

HÖLSÄ, J. et al. Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 326–330, 2001.

HARI KRISHNA, R. et al. Combustion synthesis approach for spectral tuning of Eu doped CaAl_2O_4 phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 589, p. 596–603, 2014.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, 1995. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/32989>>

JANÁKOVÁ, S. et al. Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu^{3+} -doped CaAl_2O_4 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 5–6, p. 1147–1151, 2007.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97–114, 2013.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, n. 1–2, p. 1–12, 2009.

LAZIĆ, B. et al. On the polymorphism of CaAl_2O_4 -structural investigations of two high pressure modifications. **Solid State Sciences**, v. 8, n. 6, p. 589–597, 2006.

LI, G. et al. Preparation and luminescent properties of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+},\text{R}^+$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) phosphors. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 1, p. 22–25, 2010.

LIANG, C.-J.; SIAO, H.-Y. Effects of calcining temperatures of Eu^{2+} and Dy^{3+} ion-codoped calcia-alumina binary compounds on their phase transition and luminescence properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 193, p. 117–128, 2017.

LUCENA, P. R. et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v. 50, p. 138–144, 2004.

MAIA, A. S. et al. Luminescent nanoparticles of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ prepared by citrate sol-gel method. **Optical Materials**, v. 31, n. 2, p. 440–444, 2008.

MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge University Press: New York, USA, 1985; pp 64-87

MONTES, P. J. R. Produção e caracterização de nanopós fosforescentes dopados com íons terras raras. **Tese de Doutorado**. p. 151, 2009.

NAGPURE, I. M. et al. Dependence of Eu^{3+} luminescence dynamics on the structure of the combustion synthesized $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ host. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2544–2551, 2011.

ORAVA, J.; JÄÄSKELÄINEN, T. PARKKINEN, J; LEPPANEN, V. Diffractive CIE 1931 chromaticity diagram. **Color Research & Application**, v. 32, n. 5, p. 409–413, 2007.

PERSSON, K. Materials Data on CaAl_2O_4 (SG:11). Disponível em: <<https://materialsproject.org/materials/mp-558636/>> acesso em: 07 de setembro de 2017.

RYU, H.; BARTWAL, K. S. Photoluminescent Spectra of Nd^{3+} Codoped $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ Blue Phosphor. **Research Letters in Materials Science**, v. 2007, p. 1–4, 2007.

SEGAL, D. et al. Chemical synthesis of ceramic materials. **J. Mater. Chem.** v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.

SINGH, V. et al. Synthesis, characterisation and luminescence investigations of Eu activated CaAl_2O_4 phosphor. **Optical Materials**, v. 30, n. 3, p. 446–450, 2007.

SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L.T.; LANZA, M.. R. V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1755–1774, 2008.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Phys. Status Solid**, v. 15, p. 627–637, 1966.

WIGLUSZ, R. J. et al. Comparative studies on structural and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^{+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ nanopowders and nanoceramics. **Optical Materials**, v. 35, n. 2, p. 130–135, 2012.

ZARZYCKI, J. Past and present of sol-gel science and technology. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 17, 1997a.

ZENG, C.; FENG, W. L.; CHEN, Z. Effect of boric acid on structure, morphology and luminescent properties of divalent europium doped calcium aluminate phosphors. **Optik**, v. 125, n. 3, p. 1252–1254, 2014.

ZHANG, Y. et al. Photoluminescence and abnormal reduction of Eu^{3+} ions in $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ nanophosphors calcined in air atmosphere. **Physica B: Condensed Matter**, v. 472, p. 6–10, 2015.

ZHOU, L.; JIAO, H.; HE, D. Search for new phosphors in Eu^{2+} doped MgAl_2O_4 - SrAl_2O_4 - BaAl_2O_4 ternary system by combinatorial approach. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, n. 1–2, p. 227–231, 2011.